

Water/ oil/ water emulsions comprising an external aqueous phase, an oily phase with an internal aqueous phase and a primary water/ oil emulsion, for external application in cosmetics and dermatology

Veröffentlichungsnummer:	FR2835432 (A1)	Zitierte Dokumente
Veröffentlichungsdatum:	2003-08-08	
Erfinder:	AUBRUN SONNEVILLE ODILE	DE10059826 (A1)
Anmelder:	OREAL [FR]	EP0908170 (A1)
Klassifikation:		
- Internationale:	A61K8/06; A61K8/81; A61P17/00; A61Q19/00; A61K8/04; A61K8/72; A61P17/00; A61Q19/00; (IPC1-7); A61K9/107; A61K7/06; A61K9/48; A61K31/78; A61P17/00	
- Europäische:	A61K8/06F; A61K8/81K6; A61Q19/00	
Anmeldenummer:	FR20020008018 20020627	
Prioritätsnummer(n):	FR20020008018 20020627	
INPADOC Patentfamilie anzeigen		
Liste der Anführungen anzeigen		
Datenfehler hier melden		

Zusammenfassung von **FR 2835432 (A1)**

A water/oil/water emulsion for external application comprises an external aqueous phase, an oily constituent with an aqueous phase and a primary water/oil emulsion ; the aqueous phase contains a hydrophilic amphiphilic non-cross-linked polymer with at least two hydrophobic side-chains. Independent claims are also included for the use of the emulsion and cosmetic procedure.

Daten sind von der **esp@cenet** Datenbank verfügbar — Worldwide



atop

Beschreibung von FR 2835432	Ausdrucken	Kopieren	Kontakt	Schließen
--	-------------------	-----------------	----------------	------------------

Ergebnisseite

Anmerkung: Diese Übersetzung wird durch einen automatisierten Prozess erhalten und soll nur dazu dienen, den technischen Inhalt des Ausgangstextes mit nötiger Klarheit in der Zielsprache wiederzugeben. Dieser Dienst ersetzt nicht die Dienste oder den Rat professioneller Übersetzer. Die Nutzungsbedingungen von esp@cenet® sind auf die Nutzung des Übersetzungstools und die damit gewonnenen Ergebnisse anwendbar.

< Desc/Cims Page number 1>

The present invention refers to a triple emulsion water/oil/water for topical application, containing polymeric particular, and with its uses in the fields cosmetic and dermatological, especially in order to treat and/or protect and/or clean the keratinous skin and/or mucosa and/or fibres.

It is known to use, especially in the fields cosmetic and dermatological, of the topical compositions in the form of emulsions. These emulsions are generally emulsions oil-in-water (H/E) or water-danshuile (E/H). They can be also multiple emulsions the water type/oil/water (E/H/E) or oil/water/oil (H/E/H). Among the multiple emulsions, one uses the emulsions with outer aqueous phase preferably, namely the emulsions E/H/E, which combine the benefits of freshness to the application, brought by the present water in the aqueous outer phase, and of the comfort brought by a relatively substantial quantity of oil.

In addition, emulsions E/H/E are in general used in the fields cosmetic, dermatological and/or pharmaceutical, to stabilize the active ones as described for example in document EP-A-0908170, or to modify the release of active on the skin or the hair as described for example in document EP-A-0717978. These emulsions especially make it possible to protect the active sensitive ones against the adverse outer agents for the stability of these active, such as water or oxygen. Indeed, these emulsions are particularly interesting owing to the fact that the aqueous phases internal and outer are separated by an oily layer. Active encapsulated in the internal phase can thus be maintained apart from the outer phase (see article of DAHMER TAGAWA 19th IFSCC Congress Sydney 1996). Thus, document EP-A-779071 describes an active emulsion E/H/E containing sensitive with water.

However, the multiple emulsions are exploited little because they are difficult to realize: the primary emulsion can be reversed during its introduction into the secondary aqueous phase. In addition, they frequently present problems of stability in time. The mechanism of destabilization frequently met is the water migration of the internal droplets towards the outer aqueous medium through the intermediate oily layer, either by single water diffusion through the oily membrane, or by prior rupture of oily film causing the coalescence of the droplets of water internal and leading to an internal water salting out in the outer aqueous medium. Generally this said phenomenon of loss of the multiple character ends up leading to a visible dephasing macroscopically and the obtaining of a single emulsion H/E instead of a triple emulsion.

In addition, the oil droplets of secondary emulsion H/E must be coarse (in general from 10 to 50 U) to be able to contain the drops of primary emulsion E/H. Droplets of large size coalescing readily than of the droplets of small size, and the surface-active conventional ones are not always enough to stabilize them.

< Desc/Cims Page number 2>

One sought to stabilize the triple emulsions by the emulsifier ones such as the alkyl esters of polyglycérol (see DE-A-19719297), the alkyl ethers of polyoxyethylene (see EP-A-735853), or their mixtures (see DE-A-19649101), of derived from amino acids (see JP-A-60/16604), lecithins (see FRA 2766737), or from surface-active forming lamellar phases (see EP-A-715842 and EP-A-717978). However, the emulsions obtained have an insufficient stability, and for reasons of harmlessness, it is difficult to increase the quantities of emulsifier.

To improve the stability of these triple emulsions, a solution consists in gelling the outer aqueous phase highly, using polymeric such as the hydroxypropyl cellulose as described in document JP-A-03016635, such as the poloxamers as described in the document US-A-5,478,561, or such as polysaccharides as described in the document US-A-5,258,184. However, these polymeric gives a composition sticking at the time of the application on the skin.

Another solution consists in using the polymeric emulsifier ones like copolymers of acrylic acid of the Penulen type as described in document FR-2,693,733, these copolymers being able to be used optionally in association with polymeric a nonemulsifier, and in particular carbomer or polymeric of AMPS as described in document EPA-0908170. However, if the use of these polymeric emulsifier improves the stability of the multiple emulsions, they lead to the obtaining of products gelled heavy with the application and thus not very pleasant, and this more especially as the quoted compositions contain a substantial quantity of glycerin in internal phase. Moreover, when the quantity of polyol and especially of glycerin is too low, these emulsions tend to be destabilized in a single emulsion H/E.

There thus remains the requirement obtaining an emulsion water-in-oil-in-water (E/H/E), easy prepare and stable, same in the absence of gelling in outer aqueous phase, while having good cosmetic qualities, in particular slighter than those of the state of the technical one.

The applicant now found of unexpected manner that multiple emulsions E/H/E can be carried out in a single way while using like emulsifier secondary emulsion, emulsifier polymeric of polymeric type hydrophilic noncrosslinked comprising hydrophobic lateral links.

Also, the present invention has as an object an emulsion water/oil/water for topical application, comprising an outer aqueous phase, an oily phase constituting, with an internal aqueous phase, a primary emulsion water/oil, characterized in that the outer aqueous phase contains at least amphiphilic polymer hydrophilic noncrosslinked comprising at least two hydrophobic lateral links.

One understands by amphiphilic polymer, very polymeric comprising at the same time an hydrophilic part and an hydrophobic part.

< Desc/Cims Page number 3>

One understands by polymeric hydrophilic, very polymeric soluble or dispersible in water, such as it is or in neutralized form.

One understands by polymeric noncrosslinked, polymeric not having reacted with agents of reticulation and thus not comprising groups of reticulation. It can be a question of polymeric linear or connected.

The emulsion according to the invention being intended for a topical application, it contains a medium topiquement acceptable, i.e. compatible with the skin, the mucosa and fibres keratinous such as the hair. It can constitute a cosmetic or dermatological composition especially.

The triple emulsion according to the invention has the stable, same benefit to be in the absence of gelling in outer aqueous phase.

Polymeric the noncrosslinked ones used according to the invention are generally the polymeric capable ones to be obtained from with less one hydrophilic monomer A with ethylenic non-saturation and of at least an hydrophobic monomer B. They are soluble or dispersible in water, in neutralized form.

Monomer A comprises at least an oxygen atom, a nitrogen atom, a sulphur atom, a phosphorus atom, a chlorine atom, a fluorine atom or their mixtures. Preferably, monomer A comprises a function strong acid, in particular, a function sulfonic acid or phosphonic acid.

The hydrophobic monomer B comprises at least radical hydrophobic selected among: - radical alkyls in C₈-C₃₀, saturated or unsaturated, linear (for example nhexyle, N-octyl, N-decyl, N-dodecyl, n-hexadécyle, N-octadecyl, N-béhényle, oleyl), ramified (for example isostearic) or cyclic (for example cyclododécane or adamantane); - the radical fluorinated ones or alkylfluorés out of Cl-go (for example grouping of formula (CHCF₃-CF₃); - the radical cholesteryl or the radical ones derived from cholesterol (for example the cholesteryl hexanoate); - aromatic polycyclic groups like naphthalene or pyrene; - radical silicones or alkylsiliconés or alkylfluorosiliconés.

Among these radical, one particularly prefers radical linear and ramified alkyls. Preferably, the hydrophobic monomer is a chain alkyl comprising from 6 to 30 carbon atoms, preferably from 6 to 22 carbon atoms and even preferably from 6 to 18 atoms and particularly from 12 to 18 carbon atoms.

In a preferential way, the polymeric according ones with the invention are neutralized partially or completely by an inorganic base (soda, potash, ammonia) or an organic base such as the mono one, di- or triethanolamine,

< Desc/Clms Page number 4>

a aminométhylpropanediol, N-methyl-glucamine, amino acids basic like the arginin and lysine, and mixtures of these compounds.

Polymeric the amphiphilic according ones with the invention have a molecular weight generally mean of going number of 1000 to 20.000.000 g/mole, preferably going from 20.000 to 5.000.000 and preferably still from 100.000 to 1.500.000 g/mole.

In particular, the polymeric ones used in accordance with the invention are preferably polymeric the amphiphilic capable ones to be obtained from with less the one ethylenic unsaturated monomer with sulphonic grouping, in completely neutralized free form or partially or, and of at least an hydrophobic monomer.

The unsaturated monomers ethylenic with sulphonic grouping can be
EMI 4.1

selected especially among the vinylsulfonic acid, the styrenesulfonic acid, the acids (méth) acrylamido (C1-C22) alkylsulfonic, acids N (C1-C22) alkyl- (méth) acrylamido (C1-C), alkylsulfonic like the undécyl-acrylamidométhane-sulphonic acid, like their forms partially or completely neutralized, and their mixtures.

According to a mode preferred of realization of the invention, one uses like unsaturated monomers ethylenic with sulphonic grouping, the acids (méth) acrylamido (C, - C22) alkylsulfonic such as for example the acrylamidométhane-sulphonic acid, the acrylamido-ethane-sulphonic acid, the acid acrylamido

EMI 4, 2

propane-sulphonic, 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulphonic acid, the acid 2méthacry) amido-2-méthylpropane-sulfonic, you acid 2-acry) amido-N-butane sulphonic, the acid 2-acrylamido-2, 4, 4-triméthylpentane-sulphonic, acid 2 - méthacrylamido-dodecyl-sulfoniq ue, the add 2-acrylamido-2, sulphonic 6-diméthyl-3-heptane, like their forms partially or completely neutralized, and their mixtures.

Particularly, one uses the 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulphonic acid (AMPS) like his completely neutralized forms partially or.

Polymeric the amphiphilic according ones with the invention can especially be selected among polymeric the amphiphilic random ones of AMPS modified by reaction with a n-monoalkylamine or an di-N-alkylamine in C6-C22, such as those described in document WO-A-00/31154 (making integral part of the contents of the description). They can also be selected among the polymeric ones be described in documents EP-A-1,069, 142 and EP-A-1,138, 703 (making integral part of the contents of the description). If these documents describe the polymeric capable ones to be used in the present request, néanmoins, they do not describe nor suggest only these polymeric and especially those which are noncrosslinked make it possible to obtain stable emulsions E/H/E without addition of emulsifier or gelling in the outer aqueous phase.

< Desc/Cims Page number 5>

Beside the indicated monomers above, these polymeric can also contain other hydrophilic monomers ethylenically unsaturated (not comprising an hydrophobic fatty chain) selected for example among the acids (méth) acrylic, their derivatives alkyl substituted out of p or their esters obtained with monoalcohols or mono-or poly- alkylène glycols, them (méth) acrylamides, the vinylpyrrolidone, the maleic anhydride, the itaconic acid, the maleic acid, cationic monomers such as diallyl diméthylammonium chloride, or the mixtures of these compounds.

Polymeric preferred used invention are selected among amphiphilic copolymers of AMPS and at least an hydrophobic monomer with ethylenic non-saturation, comprising at least an hydrophobic part having from 6 to 30 carbon atoms, preferably from 6 to 22 carbon atoms, even preferably from 6 to 18 carbon atoms and particularly 12 to 18 carbon atoms.

Like indicated above, these copolymers of AMPS can contain moreover one or more monomers ethylenically unsaturated not comprising a fatty chain, such as the acids (méth) acrylic, their derivatives alkyl substituted in S or their esters obtained with monoalcohols or mono-or poly- alkylène glycols, them (méth) acrylamides, the vinylpyrrolidone, the maleic anhydride, the itaconic acid, the maleic acid, the cationic monomers or the mixtures of these compounds.

Such copolymers of AMPS are described especially in the demand for patent EP-A-750899, the patent US-A-5,089, 578 and in the publications of following Yotaro Morishima: - Coil-assembling amphiphilic polyelectrolytes and to their off nanostructures Chinese Newspaper Polymer Science Flight. 18, N040, (2000), 323-336 ; -

Miscelle formation off random copolymers off sodium 2 - (acrylamido) -2 - methylpropanesulfonate and has non-ionic surfactant macromonomer in toilets have studied by fluorescence and dynamic light scattering-Macromolecules 2000, Vol.

33, ? 10-3694-3704) > ; - Solution properties off miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to year polyelectrolyte: salt effects one rheological behavior-Langmuir, 2000, Flight. 16, NR 12, 5324-5332 ; Stimuli in reply amphiphilic copolymers off sodium 2 - (acrylamido) -2 - methylpropanesulfonate and associative macromonomers-Polym. Preprint, Div.

Polym. Chem. 1999, 40 (2), 220-221.

The hydrophobic monomers with ethylenic non-saturation of these particular copolymers are preferably selected among acrylates, alkylacrylates, acrylamides or alkylacrylamides of formula (1) following:

< Desc/Cims Page number 6>

EMI 6.1

in which R1 and Ru, identical or different, indicate a hydrogen atom or a radical alkyl linear or ramified out of Cl-C. (preferably methyl); Y indicates O or NH; R2 indicates radical hydrocarbon-base hydrophobic comprising at least from 6 to 50 carbon atoms, preferably from 6 to 22 carbon atoms, even preferably from 6 to 18 carbon atoms and particularly from 12 to 18 carbon atoms; X indicates a number of mole of alkylene oxide and varies from 0 to 100.

Radical R2 is preferably selected among radical alkyls in Cg-Cig linear (for example N-hexyl, N-octyl, N-decyl, n-hexadécyle, N-dodécyl), ramified or cyclic (for example cyclohexadécane (C12) or adamantane (C10)) ;

EMI 6.2

the radical ones has kytperf uorés in Cg-Cg (by free you grouping of formula (CH₃SCFg-CFg); the radical cholesteryl (C27) or a cholesterol ester remainder as the oxyhexanoate group of cholesteryl; aromatic polycyclic groups like naphthalene or pyrene. Among these radical, one particularly prefers radical linear alkyls and particularly the radical N-dodécyl, n-hexadécyle, N-octadécyl or their mixtures.

According to a form particularly preferred of the invention, the monomer of formula (1) comprises at least a pattern alkylene oxide (x= 1) and preferably several patterns alkylene oxide (X > 1) constituting a polyoxyalkylénée chain. The polyoxyalkylénée chain, in a preferential way, consists of patterns ethylene oxide and/or patterns propylene oxide and even particularly consisted of patterns ethylene oxide. The number of unit oxyalkylenes (or number of mole of alkylene oxide) varies in general from 3 to 100, preferably from 3 to 50 and even preferably from 7 to 25.

Among these polymeric, one can quote: - noncrosslinked copolymers, neutralized or not, comprising from 15 to 60% in weight of patterns AMPS and 40 to 85% in weight of patterns (Ca-C16) alkyl (méth) acrylamide or of patterns (Ca-C16) alkyl (méth) acrylate compared to polymeric, such as those described in document EP-A-750 899; - terpolymères comprising from 10 to 90% in mole of patterns acrylamide, 0,1 to 10% in mole of patterns AMPS and 5 to 80% in mole of patterns N (C6-C1a) alkylacrylamide, such as those described in document the USA 5,089, 578.

< Desc/Cims Page number 7>

One can also quote copolymers of partially or completely neutralized AMPS and methacrylate of dodécyl, n-hexadécyle and/or noctadécyle, as well as copolymers of

partially or completely neutralized AMPS and n-dodécylméthacrylamide, not-crosslinked, such as those described in the articles of Morishima quoted above.

One can particularly quote copolymers made up of patterns acid 2 - acrylamido-2-méthylpropane-sulphonic (AMPS) of formula (II) following:

EMI 7.1

in which X^+ is a proton, a cation of alkali metal, a alcalinoterreux cation or $^+$ ion ammonium, and of units of formula (III) following:

EMI 7.2

in which X indicates a varying integer from 3 to 100, preferably from 5 to 80 and preferably from 7 to 25; R1 with the same indicated significance as that above in the formula (1) and R4 indicates a linear or ramified alkyl

EMI 7.3

in Cg-Cz and p! custom préférentiel ! ément out of C-Cs.

Polymeric the particularly preferred ones are those for which $X = 25$, R1 indicates methyl and R4 represents N-dodecyl, which are described in the articles of Morishima mentioned above; those for which $X = 25$, R1 indicates it

EMI 7.4

radical methyl (CH3), and R4 represent n-hexadécyle (Co) or N-octadécyl (C1s) or their mixtures; and especially those for which $X = 8$, R1 indicates radical methyl (CH3) and R4 = C16-18.

Polymeric for which X^+ indicates sodium or ammonium is particularly preferred.

< Desc/Cims Page number 8>

Polymeric the amphiphilic preferred ones used according to the invention can be obtained according to the conventional processes of radicalizing polymerization in the presence of one or several initiators such as for example, azobisisobutyronitrile (AIBN), the azobisdiméthylvaléronitrile, the hydrochlorate of 2, 2-azobis [2-aminidinopropane] (ABAH= 2,2-AzoBis- [2-Aminidinopropane] Hydrochloride), organic peroxides such as the peroxide of dilauryl, the benzoyl peroxide, tert-butyl hydroperoxide, etc., of the inorganic compounds peroxidized such as the persulphate of potassium or ammonium, or H2O2 optionally in the presence of reducing.

The polymeric ones can be especially obtained by radicalizing polymerization in medium tert-butanol in which they precipitate. By using polymerization by precipitation in tert-butanol, it is possible to particularly obtain a distribution of the size of the particles of polymeric favourable for its uses.

The reaction of polymerization can be led to a temperature ranging between 0 and 150 C, preferably between 10 and 100°C, either with atmospheric pressure, or under reduced pressure. It can also be carried out under inert atmosphere, and preferably under nitrogen.

According to this process, one especially polymerized the 2-acrylamido-2méthylpropane-sulphonic acid (AMPS) or one of his salts of sodium or ammonium, with an ester of the acid (méth) acrylic and - of an alcohol in Clo-Cls oxyethylene by 8 mol ethylene oxides (GENAPOL# C-080 of company HOECHST/CLARIANT), - of an alcohol oxo in C11 oxyethylene by 8 mol ethylene oxides (GENAPOLO UD-080 of company HOECHST/CLARIANT), - of an alcohol oxo in C11 oxyethylene by 7 mol ethylene oxides (GENAPOL# UD-070 of company HOECHST/CLARIANT),

EMI 8.1

- of) coo has! in DC oxyéthyl) éné by 7 mol ethylene oxides (GENAPOLO LA-070 of company HOECHST/CLARIANT), - of) coo has! in DC oxyéthylténé by 9 mol ethylene oxides (GENAPOLO LA-090 of company HOECHST/CLARIANT), - of an alcohol in C12-C14

oxyethylene by 11 mol ethylene oxides

EM 8.2

(GENAPOL LA-110 of company HOECHST/CLARIANT), - of a atcool in Co-Cig oxyéthyléné by 8 mol ethylene oxides (GENAPOLO T-080 of company HOECHST/CLARIANT), - of an alcohol in Cig-Cig oxyethylene by 15 mol ethylene oxides (GENAPOL# T-150 of company HOECHST/CLARIANT), - of an alcohol in C16-C18 oxyethylene by 11 mol ethylene oxides (GENAPOL# T-110 of company HOECHST/CLARIANT), - of an alcohol in C16-C18 oxyethylene by 20 mol ethylene oxides (GENAPOL@ T-200 of company HOECHST/CLARIANT), - of an alcohol in C16-C18 oxyethylene by 25 mol ethylene oxides (GENAPOLO T-250 of company HOECHST/CLARIANT),

EM 8.3

- of a atcool in Cig-C oxyéthyléné by 25 mol ethylene oxides and/or of) coot Iso-Co-Cig oxyéthyl has) éné by 25 mol ethylene oxides.

< Desc/Clms Page number 9>

The molar concentration in % of the units of formula (II) and the units of formula (1) or (III) in the polymeric ones according to the invention varies according to the desired cosmetic application and from the rheological properties of the formulation desired. It can vary between 0,1 and 99,9% in moles.

Preferably for polymeric the most hydrophobic, the molar proportion in units of formula (1) or (III) varies from 40 to 99,9%, particularly from 50 to 90% and even particularly from 60 to 80%.

Preferably for polymeric the not very hydrophobic ones, the molar proportion in units of formula (1) or (III) varies from 0,1 to 50%, particularly from 1 to 25% and even particularly from 2 to 20%.

The distribution of the monomers in the polymeric ones of the invention can be, for example, alternate, block (including multibloc) or unspecified.

Like preferred copolymers, one can particularly quote those described in the document EP-A-1,069, 142.

The polymeric amphiphilic ones used in accordance with the invention can be present in the compositions of the invention in quantities going from 0,01 to 20% in active material weight, preferably from 0,02 to active material 10%, even preferably from 0,05 to 5% in active material weight compared to the total weight of the triple emulsion.

The amphiphilic polymer one is introduced into the outer aqueous phase of the triple emulsion according to the invention.

In the triple emulsion according to the invention, primary emulsion E/H comprises in a beneficial way at least emulsifier less HLB with 10 (HLB = Hydrophilic Lipophilic Balance = lipophilic hydrophilic Balance). The emulsifier ones can be selected for example in the group including/understanding alcoxylys and especially ethoxylated fatty alcohols, the alcoxylys and especially ethoxylated fatty esters, the esters or ethers glycérolés (such as for example the isostéarate of

EM 9.1

polyglycérol-4), salts of fatty acids such as Aluminium Stearate, the surface-active ones derived from sugar such as the isostéarate of méthylglucose, emulsifier silicones and their mixtures. Emulsifier silicones can be selected for example in the group including/understanding the diméthicone copolyols, the alkyl diméthicone copolyols being able to comprise heteroatoms such as the fluorine, and mixtures the container, for example the mixture of Polyglyceryl-4 isostéarate/Cetyl diméthicone copolyol/Hexyl laurate sold under the denomination Abil WE 09 by the Goldschmidt company, the Cetyl

dimethicone copolyol sold under the denomination Abil EM 90 by the Goldschmidt company and the mixture of cyclomethicone/dimethicone copolyol sold under denomination Q2-3225C by the company Dow Corning. The rate of emulsifier in the primary emulsion goes in general from 0,1 to 10% in weight of active material and preferably from 0,5 to 5% in weight compared to the total weight of the primary emulsion.

< Desc/Cims Page number 10>

Primary emulsion E/H can represent for example from 5 to 70% in weight, preferably from 10 to 60% in weight and better from 15 to 50% in weight compared to the total weight of the triple emulsion.

The internal aqueous phase of primary emulsion E/H represents preferably from 5 to 90% , better from 30 to 90% and still better from 40 to 80% of the total weight of the primary emulsion.

According to a mode preferred of realization of the invention, the internal aqueous phase of primary emulsion E/H and/or the outer aqueous phase contain at least a selected osmotic agent among polyols such as glycerin; glycols such as the propylene glycol and polyethylene glycols such as the PEG-8; sugars

EM10.1

such as glucose; salts such as magnesium sulphate, the magnesium chloride, the sodium chloride, the potassium chloride, the strontium chloride, the aluminium chloride, aluminium hydroxychlorure, the acetate of aluminum, the zinc chloride; the polymeric ones such as the polymeric natural ones such as for example the guars and their derivatives, the xanthanes, the derivatives of cellulose, carrageenans, pectins, the chitosanes, the polymeric synthetic ones such as for example, the polymeric acrylic ones like the carbopol 980, the acrylamide derivatives like Sepigel 305, the polyvinylpyrrolidone or PVP and its derivatives, the polymeric cationic ones such as Salcare SC96, the polymeric amphoteric ones; and their mixtures. The osmotic quantity of agent in the composition of the invention can go for example from 0,01 to 50% , preferably from 0,05 to 30% , better from 0,1 to 20% and still better from 0,5 to 10% of the total weight of the triple emulsion.

The oily phase of the primary emulsion contains at least an oil, this oil being physiologically acceptable. The oily phase can represent from 10 to 95% in weight, better from 10 to 70% in weight and still better from 20 to 60% in weight compared to the total weight of primary emulsion E/H, is 0,5 to 66,5% in weight compared to the total weight of the triple emulsion, better 0,5 to 49% in weight and still better 1 to 42% in weight compared to the total weight of the triple emulsion.

Like usable oils in the composition of the invention, one can quote for example: - hydrocarbon-base oils of animal origin, such as perhydrosqualene; - hydrocarbon-base oils of plant origin, such as liquid triglycerides of fatty acids comprising from 4 to 10 carbon atoms like triglycerides of the acids heptanoic or octanoic or, for example the sunflower oils, corn, soya, marrow, ricinus, sunflower, macadamia, apricot, hazelnut, sesame, grape pips, will arara of, of lawyer, triglycerides of the acids caprylic/capric like those sold by the company Stearineries Dubois or those sold under the denominations Miglyol 810,812 and 818 by the company Dynamit Nobel, the oil of jojoba, the butter oil of shea tree ; - esters and ethers of synthesis, especially of fatty acids, like

EM10.2

oils of formulas $RI\ COOR$ and ROR in taquette R represents remains you of one

< Desc/Cims Page number 11>

comprising fatty acid from 8 to 29 carbon atoms, and R2 represents an hydrocarbon-base chain, ramified or not, containing from 3 to 30 carbon atoms, such as for example the oil of Purcellin, the isononanoate of isononyl, the myristate, ethyl-2-hexyl the palmitat, the stearate of octyl-2-dodecyl, the érucate of octyl-2-dodecyl, the isostéarate of isostéaryle; hydroxylated esters like the isostéaryl lactate, the octylhydroxystéarate, the hydroxystéarate of octyldodécyle, diisostéaryl-malate, citrate of triisocétyle, the heptanoates, octanoates, décanoates of fatty alcohols; polyol esters, like the propylene glycol dioctanoate, the diheptanoate of neopentyl glycol and the diisononanoate of diéthylèneglycol; and esters of pentaerythritol like the tétraisostéarate of pentaérythrityle; - or ramified linear hydrocarbons, of inorganic or synthetic origin, such as paraffin oils, volatile or not, and their derivatives, hydrocarbon-base oils with ramified chain comprising from 10 to 20 carbon atoms such as the isohexadécane, the isododécane, isoparaffins and their mixtures,

EMI 11.1

petroleum jelly, polydecenes, hydrogenated polyisobutene such as the oil of Parleam@ ; - natural or synthetic essential oils such as, for example, oils of eucalyptus, lavandin, lavender, vetiver, litsea cubeba, lemon, sandal, rosemary, camomile, savory, cade, géraniole, orange, caraway, hysope, cinnamon, nutmeg and bergamot; - alcohols and fatty acids having from 8 to 26 carbon atoms, like alcohol or the cetyl acid, alcohol stearylic, the stearic acid, the cetyl alcohol mixture and of alcohol stearylic (alcohol cetylstearylic), the octyl dodécanol, the 2- butyloctanol, the 2-hexyldécanol, the 2-undécylpentadécanol, oleic alcohol or linoleic alcohol; - the fluorinated oils partially hydrocarbon-base and/or siliconées like those described in document JP-A-2-295912; - silicone oils like polyméthylsiloxanes (PDMS) volatile or not with siliconée chain linear or cyclic, liquid or pasty at ambient temperature, especially the cyclopolydiméthylsiloxanes (cyclométhicones) such as the cyclohexasiloxane; polydiméthylsiloxanes comprising groupings alkyl, alkoxy or phenyl, pendent or at the end of the chain siliconée, groupings having from 2 to 24 carbon atoms; silicones phenylated like the phényltriméthicones, the p hényldiméth icons, the phényltriméthylsiloxydiphényl- siloxane, D IP hényl-d iméth icons, the diphénylméthylidiphényl trisiloxanes, the 2-phényléthyltriméthyl-siloxysilicates, and the polyméthylphénylsiloxanes; - their mixtures.

One understands by hydrocarbon-base oil in the list of oils quoted above, any oil predominantly comprising carbon atoms and hydrogen, and optionally of the groupings ester, ether, fluorinated, carboxylic acid and/or alcohol.

According to a mode particular of realization of the invention, the oily phase of emulsion E/H includes/understands at least an oil chosen among silicone oils, especially volatile silicone oils (cyclométhicone) such as

< Desc/Clms Page number 12>

cyclopentadiméthylsiloxane and the cycloétradiméthylsiloxane, hydrocarbon-base oils with ramified chain, such as the isohexadécane, the isododécane, isoparaffins, and their mixtures. The quantity of these oils can go for example from 0,5 to 66,5% and preferably from 1 to 40% of the total weight of the triple emulsion.

The primary emulsion of the invention can moreover include/understand one or more other fatty bodies chosen among waxes, gums of silicone and the silicone resins.

Like waxes, one can especially use silicone waxes such as the alcoxydiméthylsiloxanes, and particularly the stéaroxypolydiméthylsiloxane, the alkylpolydiméthylsiloxanes and the polydiméthylsiloxanes with function mercapto.

Like gums, one can especially use silicone gums such as the polydiméthylsiloxanes of high molecular weight, the polydiméthylsiloxanes with termination hydroxyl (diméthiconols).

Like resins, one can especially use the silicone resins such as the triméthylsiloxysilicates.

The triple emulsion is prepared of conventional manner by preparation of the primary emulsion and incorporation of a determined quantity of the primary emulsion in the outer aqueous phase.

The emulsions of the invention can constitute cosmetic or dermatological compositions and can contain all the adjuvants usually used in the cosmetic or dermatological field. They can be used in all the applications of these fields, especially like products of care, protection, makeup, cleaning and/or make-up removal of the skin and/or the hair, in particular for the face, the neck, the hands, the hair, the scalp or the body, like for the lashes, like solar products, capillary products and products of shaving.

Also, the invention still has as an object the cosmetic use of the emulsion according to the invention to clean and/or treat and/or protect the skin and/or the mucosa
EM 12.1

and/or keratinous fibres, i.e. the hair and/or lashes.

The invention also has as an object the use of the emulsion according to the invention for the preparation of a dermatological ointment intended to treat and/or protect the keratinous skin and/or mucosa and/or fibres, i.e. the hair and/or the lashes.

The invention has also as an object a cosmetic process to clean and/or treat and/or protect the skin, the mucosa and/or fibres keratinous, characterized
EM 12.2

in what it consists in applying to the keratinous skin and/or mucosa and/or fibres, a composition such as defined above.

< Desc/Cims Page number 13>

The composition according to the invention can especially constitute creams of protection, treatment or care for the face, the hands, for the feet, of bodily milks of protection or care, of the lotions, gel or foams for the care of the skin, the mucosa, the hair and the scalp.

Like adjuvants, one can quote for example active hydrophilic the or lipophilic ones, the conservatives, the antioxydants, the perfumes, the solvents, the loads, the filters solar, the colouring matters, the basic agents (triethanolamine, soda) or acids and still the blisters lipidic or very other type of vector (nanocapsules, microcapsules, etc...). These adjuvants are used in the usual proportions in the cosmetic field, and for example from 0,01 to 30% of the total weight of the emulsion, and they, according to their nature, are introduced into the aqueous phase or the oily phase of the emulsion, or into blisters or very other type of vector. These adjuvants, according to their nature, can be introduced into the oily phase or the aqueous phases. These adjuvants as their concentrations must be such as they do not modify the desired property for the emulsion of the invention.

Like active usable in the composition of the invention, one can quote for example, the enzymes (for example lactoperoxydase, lipase, protease, phospholipase, cellulases) the flavonoides; moisturizing agents such as hydrolized them proteins; the sodium hyaluronate; polyols like glycerin, glycols like polyethylene glycols, and the sugar derivatives; anti-inflammatory drugs; oligomers procyanidolic; vitamins like vitamin A (rétinol), the vitamin E (tocopherol), the vitamin C (ascorbic acid),
EM 13.1

the vitamin B5 (panthenol), the vitamin B3 (niacinamide), derivatives of these vitamins (especially esters) and their mixtures; urea; caffeine; dépigmentants such as the kojic acid, hydroquinone and the caffeic acid; salicylic acid and its derivatives; alpha-hydroxyacides such as the lactic acid and the glycolic acid and their derivatives; rétinoïdes such as the carotenoids and the derivatives of vitamin A; solar filters; hydrocortisone; the melatonin; extracts of algae, mushrooms, vegetal, yeasts, bacteria; steroids; the active anti-bacterial ones like the 2, 4, 4' - trichloro-2'-hydroxy diphenyl ether (or tridosan), 3, 4, 4' - trichlorocarbanilide (or tridocarban) and the indicated acids above and especially salicylic acid and its derivatives; the agents matifiants like fibres; tensor agents; ceramides; essential oils; and their mixtures; and very active suitable for the final purpose of the composition.

Like examples of steroids, one can quote the déhydroépiandrostérone (or DHEA), like (1) its biological precursors and derivatives, in particular salts and esters of DHEA, such as sulphate and the salicylate of DHEA, 7-hydroxy DHEA, 7-céto DHEA, esters of 7-hydroxy and 7-céto DHEA, especially 3beta-acetoxy-7-oxo DHEA, and (2) its chemical precursors and derivatives, in particular sapogenins such as the diosgénine or the hécogénine, and/or their derivatives such as acetate of hécogénine, and/or extracts natural while containing and especially extracts of Dioscorées, such as the wild yam (Wild Yam).

< Desc/Cims Page number 14>

Like filters, one can use for example in the composition of the invention, of the filters U. V. organic or of the physical filters. The filters can be present in a quantity going from 0,1 to 25% in weight of active material, preferably from 1 to 20% in weight, and better 5 to 15% in weight compared to the total weight of the composition.

Like examples of organic filters, active in the GRAPE one and/or the UV-B, being able to be used in the composition of the invention, one can quote for example, indicated above under their name CTA: Derived from the acid para-aminobenzoïque (PABA): - PABA, - Ethyl PABA, - Ethyl Dihydroxypropyl PABA, - Ethylhexyl Dimethyl PABA sold especially under the commercial name ESCALOL 507 by ISP, - Glyceril PABA, - PEG-25 PABA sold under commercial name UVINUL P25 by BASF, salicylic Derivatives: - Homosalate sold under commercial name EUSOLEX HMS by RONA/EM INDUSTRIES, - Ethylhexyl Salicylate (or salicylate of ethyl hexyl) sold under commercial name NEO HELIOPAN BONE by HAARMANN and REIMER, - Dipropyleneglycol Salicylate sold under commercial name DIPSAL by SCHER, - TEA Salicylate, sold under commercial name NEO HELIOPAN TS by HAARMANN and REIMER, Derived from the dibenzoylmethane: - Butyl Methoxydibenzoylmethane sold especially under the commercial name PARSOL 1789 by HOFFMANN the ROCK, - Isopropyl Dibenzoylmethane, Derivatives cinnamic: - Ethylhexyl Methoxycinnamate (or Octyl Methoxycinnamate) sold especially under commercial name PARSOL MCX by HOFFMANN ROCK, - Isopropyl Methoxycinnamate, - Isoamyl Methoxycinnamate sold under commercial name NEO HELIOPAN E 1000 by HAARMANN and REIMER, - Cinoxate, - DEA Methoxycinnamate, - Methylcinnamate Diisopropyl, - Glyceril Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate EM 14.1 Derived from/? ' - d/phény/ac/y/ae:

< Desc/Cims Page number 15>

- Octocrylene (a-cyano-p. S-diphénylacrylate of 2-ethylhexyl) sold especially under commercial name UVINUL N539 by BASF, - E tocrylene, especially sold under commercial name UVINUL N35 by BASF, Derived from benzophenone: - Benzophenone-1 sold under commercial name

UVINUL 400 by BASF, - Benzophenone-2 sold under commercial name UVINUL D50 by BASF - Benzophenone-3 or Oxybenzone, sold under commercial name UVINUL M40 by BASF, - Benzophenone-4 sold under commercial name UVINUL MS40 by BASF, - Benzophenone-5, - Benzophenone-6 sold under commercial name HELISORB 11 by NORQUAY, - Benzophenone-8 sold under commercial name SPECTRA-SORB UV-24 by AMERICAN CYANAMID, - Benzophenone-9 sold under commercial name UVINUL OS-49 by BASF, - Benzophenone-12, Derived from the benzylidene camphor: - 3-Benzylidene camphor manufactured under name MEXORYL SD by CHI MEX, - 4-Methylbenzylidene camphor sold under commercial name EUSOLEX 6300 by MERCK 1 - Benzylidene Camphor Sulfonic Acid manufactured under name MEXORYL SSL by CHI MEX, - Camphor Benzalkonium Methosulfate manufactured under name MEXORYL SO by CHI MEX, Terephthalylidene Dicapmor Sulfonic Acid manufactured under name MEXORYL SX by CHI MEX, - Polyacrylamidomethyl Camphor Benzylidene manufactured under name MESORYL SW by CHI MEX, Derived from the phenyl benzimidazole: - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid especially sold under the commercial name EUSOLEX 232 by MERCK, - Benzimidazilate sold under commercial name commercial NEO HELIOPAN AP by HAARMANN and REIMER, Derived from triazine: - Anisotriazine sold under commercial name TINOSORB S by CIBA GEIGY, - Ethylhexyl triazone sold especially under commercial name UVINUL T150 by BASF, BASF, - Diethylhexyl Butamido Triazone sold under commercial name UVASORB HEB by SIGMA 3V, Derived from the phenyl benzotriazo/e: - Drometrizole Trisiloxane sold under commercial name SILATRIZOLE by RHODIA CHEMISTRY,

< Desc/Cllms Page number 16>

Derivatives anthranilic: - Menthyl anthranilate sold under commercial name NEO HELIOPAN MA by HAARMANN and REIMER, Derived from imidazoline: - Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioximidazoline Propionate, Derived from the benzalmalonate: - Polyorganosiloxane with functions benzalmalonate sold under trade description PARSOL SLX by HOFFMANN the ROCK - and their mixtures.

Organic filters UV particularly preferred are selected among the following compounds: - Ethylhexyl salicylate, - Butyl Methoxydibenzoylmethane, - Ethylhexyl Methoxycinnamate, - Octocrylene, - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid (sulphonic acid phenylbenzimidazole), - Terephthalylidene Dicapmor Sulfonic (acid dicamphosulfonic terephthalylidene).

- Benzophenone-3, - Benzophenone-4, - Benzophenone-5, - 4-Methylbenzylidene camphor (4-methylbenzylidene camphor), - Benzimidazilate, - Anisotriazine, - Ethylhexyl triazone, - Diethylhexyl Butamido Triazone,

EMI 16.1

- Bis-Benzotriazolyl Methylene Tetramethylbutylphenol (methylene bisbenzotriazolyl tétraméthylbutylphénol), - Drometrizole Trisiloxane, - and their mixtures.

Like physical filters being able to be added in the composition of the invention, one can quote for example the pigments and nano-pigments of metal oxides, or not coated bituminous mix, especially the titanium oxides, of iron, zirconium, zinc or cerium, and their mixtures, these oxides being able to be in the form of micro- or nanoparticles (nanopigments), optionally coated. The treated nanopigments can be particularly of titanium oxides treated by: - silica and alumina, such as the products marketed under the denominations Microtitanium Dioxide MT 500 SA and Microtitanium Dioxide MT 100 SA by the company TAYCA, and products marketed under the denominations EMI 16.2

Fine Tiaveil, Tiaveil COP, Tiaveil MOTG and Tiaveil IPM by company TIOXIDE,

< Desc/Clms Page number 17>

EM17.1

- the aluminium alumina and stearate, such as the product marketed under the denomination Microtitanium Dioxide MT 100 T by company TAYCA, - the aluminium alumina and laurate, such as the product marketed under the denomination Microtitanium Dioxide MT 100 S by the company TAYCA, - the iron iron oxides and stearate, such as the product marketed under the denomination Microtitanium Dioxide MT 100 F by company TAYCA, - silica, alumina and silicone, such as the products marketed under the denominations Microtitanium Dioxide MT 100 SAS, Microtitanium Dioxide MT 600 SAS and Microtitanium Dioxide MT 500 SAS by company TAYCA, - the sodium hexametaphosphate, such as the product marketed under the denomination Microtitanium Dioxide MT 150 W by the company TAYCA, - the octyltriméthoxysilane, such as the product marketed under the T-805 denomination by company DEGUSSA, - alumina and stearic acid, such as the product marketed under denomination UVT-M160 by the company KEMIRA, - alumina and glycerin, such as the product marketed under denomination UVT-M212 by company KEMIRA, - alumina and silicone, such as the product marketed under denomination UVT-M262 by company KEMIRA.

The untreated titanium oxides can for example be those sold by company TAYCA under the trade descriptions Microtitanium Dioxide MT 500 B or Microtitanium Dioxide MT 600 B.

The untreated zinc oxides can for example be those sold by company SUMITOMO under the Fine Ultra denomination Zinc Oxide Powder, by company PRESERSE under the denomination Finex 25, by company IKEDA under denomination MZO-25 or by company SUNSMART under denomination ZCOTE. The treated zinc oxides can for example be those sold by company SUNSMART under denomination Z-COTE HP 1.

The examples hereafter of compositions according to the invention are given as illustration and without restrictive character. The quantities are given there in % in weight, except opposite mention.

Example 1. Primary emulsion: Phase a: - Polyglyceryl-4 isostearate/hexyl laurate Cetyl dimethicone copolyol (Abil WE 09) 4% - Cycdomethicone 11,7% - Dimethicone 2,7% - Oil of Parléam 16,7% - Isohexadecane 16,7%

< Desc/Clms Page number 18>

Phase b: - Glycerin 2% - NaCl 0,6% - demineralized Water 45,6% the second phase is versed in the first phase under strong agitation at ambient temperature. The emulsion obtained is an emulsion E/H.

2. Triple emulsion: Phase a: - Primary Emulsion 40% Phase b: - Copolymer of AMPS (*) 0,6% - Triethanolamine with 10% 0,03% - Conservatives 1% - Glucose 4,9% - Glycerin 2,8% - demineralized Water qsp 100% (*) Copolymer made up of 80% in weight of patterns AMPS neutralized by NH₃ and 20% in weight of patterns methacrylate of GENAPOL T080 [units of formula (III) in which R1= CH₃, R4= C16-C18 and x= 8].

Phase A is versed in the phase B under moderate agitation. The emulsion obtained according to the invention is a multiple emulsion E/H/E including/understanding a large number of multiple internal globules.

One obtains a triple emulsion adapted to hydrate the skin.

Comparative examples the table below present example 1 according to the invention compared to three comparative examples not making part of the invention.

< Desc/Clms Page number 19>

EMI 19.1

< Tb>

< Tb>

Example < SEP> 1 < SEP> Against-against-Contreexemple < SEP> 1 < SEP> example
< SEP> 2 < SEP> example < SEP> 3

< Tb> A. < SEP> Emulsion < SEP> Primary < SEP> 40% < SEP> 40% < SEP> 40% < SEP> 40%

< Tb> B. < SEP> Copolymer < SEP> 0. < SEP> 6%

< Tb> AMPS

< Tb> Pemulen < SEP> TRI < SEP> 0. < SEP> 3% < SEP> 0.8% < SEP> 0.3%

< Tb> Hostacerin < SEP> AMPS < SEP> - < SEP> - < SEP> - < SEP> 0. < SEP> 4%

< Tb> Triethanolamine < SEP> with < SEP> 0.03% < SEP> 0.3% < SEP> 0. < SEP> 8%
< Tb> 10%

< Tb> Conservatives < SEP> 1% < SEP> 1% < SEP> 1% < SEP> 1%

< Tb> Glucose < SEP> 4.9% < SEP> 4.9% < SEP> 4.9% < SEP> 4.9%

< Tb> Glycerin < SEP> 2.8% < SEP> 2.8% < SEP> 2.8% < SEP> 2.8%

< Tb> Water < SEP> demineralized < SEP> Qsp < SEP> 100% < SEP> Qsp < SEP> 100%
< SEP> Qsp < SEP> 100% < SEP> 27.7%

< Tb> C. < SEP> Triethanolamine < SEP> with < SEP> - < SEP> - < SEP> - < SEP> 0.
< SEP> 3%

< Tb> 10%

< Tb> Water < SEP> demineralized < SEP> ized < SEP> - < SEP> - < SEP> - < SEP> 2%

< Tb> D. < SEP> Water < SEP> demineralized < SEP> ized < SEP> - < SEP> - < SEP> -
< SEP> 20

< Tb> HostacerinAMPS---0. < SEP> 6%

< Tb> Results < SEP> Emulsion < SEP> Emulsion < SEP> Emulsion

< Tb> multiple < SEP> multiple < SEP> multiple < SEP> direct < SEP> (H/E)

< Tb> Milk < SEP> white < SEP> and < SEP> Milk < SEP> white < SEP> Cream < SEP> Milk
< SEP> white

< Tb> homogeneous < SEP> of appearance < SEP> granular < SEP> of appearance

< Tb> heterogeneous < SEP> heterogeneous

< Tb> Stability < SEP> Stable < SEP> after < SEP> Salting out < SEP> Salting out < SEP>
Stable < SEP> after

< Tb> 48 < SEP> hours < SEP> of oil < SEP> of oil < SEP> 48h

< Tb> after < SEP> 48 < SEP> after < SEP> 48

< Tb> hours < SEP> hours

< Tb>

Operational mode: Phase A is versed in the phase B under moderate agitation. When they are present, the phases C and D are introduced into the same conditions in a consecutive way.

In the case of example 1, the emulsion obtained is a multiple emulsion E/H/E including/understanding a large number of multiple globules. In counterexamples 1 and 2, the emulsions obtained are multiple but comprise a reduced number of multiple globules. In addition, they have an heterogeneous appearance and are very unstable in time. In counterexample 3, the emulsion obtained is a direct emulsion (H/E) and not a multiple emulsion.

Patentansprüche von FR2835432	Ausdrucken	Kopieren	Kontakt	Schließen
----------------------------------	------------	----------	---------	-----------

Ergebnisseite

Anmerkung: Diese Übersetzung wird durch einen automatisierten Prozess erhalten und soll nur dazu dienen, den technischen Inhalt des Ausgangstextes mit nötiger Klarheit in der Zielsprache wiederzugeben. Dieser Dienst ersetzt nicht die Dienste oder den Rat professioneller Übersetzer. Die Nutzungsbedingungen von esp@cenet® sind auf die Nutzung des Übersetzungstools und die damit gewonnenen Ergebnisse anwendbar.

CLAIMS 1. Emulsion water/oil/water for topical application, comprising an outer aqueous phase, an oily phase constituting, with an internal aqueous phase, a primary emulsion water/oil, characterized in that the outer aqueous phase contains at least amphiphilic polymer hydrophilic noncrosslinked comprising at least two hydrophobic lateral links.

2. Emulsion according to claim 1, characterized by the fact that the polymeric one is capable to be obtained from with less one hydrophilic monomer A with ethylenic non-saturation and of at least an hydrophobic monomer B.

3. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that monomer A comprises at least an oxygen atom, a nitrogen atom, a sulphur atom, a phosphorus atom, a chlorine atom, a fluorine atom or their mixtures.

4. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that monomer A comprises a function sulfonic acid or phosphonic acid.

5. Emulsion according to any of claims 2 to 4, characterized by the fact that the hydrophobic monomer B comprises at least radical hydrophobic selected among: - radical alkyls in C₆-C₃₀, saturated or unsaturated, linear, ramified or cyclic;

EMI 20.1

- the radical fluorinated ones or has) kyl f) uorés in C₆-C₃₀; - the radical cholesteryl or the radical ones derived from cholesterol; - aromatic polycyclic groups; - radical silicones or alkylsilicones or alkylfluorosilicones.

6. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that the hydrophobic monomer B comprises at least radical hydrophobic selected among radical linear or ramified alkyls.

7. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that the hydrophobic monomer is a chain alkyl comprising from 6 to 30 carbon atoms.

8. Emulsion according to any of the preceding claims, characterized by the fact that the polymeric one is neutralized partially or completely by an inorganic base or organic.

9. Emulsion according to any of the preceding claims, characterized by the fact that polymeric A a molecular weight mean of going number of 1 000 to 20.000.000 g/mole.

10. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that the molecular weight mean from of number varies from 20.000 to 5.000.000 g/mole.

< Desc/Cims Page number 21>

11. Emulsion according to any of the preceding claims, characterized by the fact that the polymeric one is capable to be obtained from with less the one ethylenic unsaturated

monomer with sulphonic grouping, in completely neutralized free form or partially or, and of at least an hydrophobic monomer.

12. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that the ethylenic unsaturated monomer with sulphonic grouping is selected among the vinylsulfonic acid, the acid sulphonic styrene, the acids (méth) acrylamido (C1- C22) alkylsulfonic, acids N (C1-C22) alkyl (méth) acrylamido (C1- C22) alkylsulfonic like their forms partially or completely neutralized, and their mixtures.

13. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that the ethylenic unsaturated monomer with sulphonic grouping is selected among the acrylamido-methane-sulphonic acid, acrylamido-ethane-sulphonic acid, EMI 21, 1 acrylamido-propane-sulphonic acid, the sulphonic acid 2-acrylamido-2-méthylpropane, méthacrylamido-2-méthylpropane-sulphonic acid, acid 2 - acrylamido-N-butane-sulphonic, the sulphonic acid 2-acrylamido 2, 4, 4-triméthylpentane-, 2-méthacrylamido-dodecyl-sulphonic acid, the acid 2-acrylamido-2, 6 - dimethyl-3-heptane-sulphonic, like their forms partially or completely neutralized, and their mixtures.

14. Emulsion according to the claim 12 or 13, characterized by the fact that the ethylenic unsaturated monomer with sulphonic grouping is acid 2 - acrylamido-2-méthylpropane-sulphonic (AMPS), like its completely neutralized forms partially or.

15. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that the amphiphilic polymer one is selected among the polymeric random ones of AMPS modified by reaction with a N-mono (C6-C22) alkylamine or DIN (C6-C22) alkylamine.

16. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that the amphiphilic polymer one of AMPS contains in at least a selected ethylenic unsaturated monomer among the acids (méth) acrylic and their derivatives alkyl substituted in S, and their esters obtained with monoalcohols or monooxy polyalkyléneglycols, or else among (méth) acrylamides, the vinylpyrrolidone, maleic anhydride, the itaconic acid, the maleic acid, the cationic monomers, or the mixtures of these compounds.

17. Emulsion according to any of the preceding claims, characterized by the fact that the amphiphilic polymer one is selected among amphiphilic copolymers of AMPS and at least an hydrophobic monomer with ethylenic non-saturation comprising at least an hydrophobic part having from 6 to 30 carbon atoms.

< Desc/Clms Page number 22>

18. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that the hydrophobic part comprises from 6 to 22 carbon atoms.

19. Emulsion according to the claim 17 or 18, characterized by the fact that the hydrophobic monomer with ethylenic non-saturation is selected among acrylates, alkylacrylates, acrylamides or alkylacrylamides of formula (1) following:
EMI 22.1

in! aue! ! E IH and Rg, identical or different, indicate a hydrogen atom or a radical alkyl linear or ramified in C1-C6; Y indicates 0 or NH; Ruz indicates radical hydrocarbon-base hydrophobic comprising at least from 6 to 50 carbon atoms; X indicates a number of mole of alkylene oxide and varies from 0 to 100.

20. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that radical hydrophobic R2 is selected among radical alkyls in C6-C18, linear, ramified or cyclic; the radical ones alkylperfluorés in C6-C18; the radical cholesteryl or a remainder of cholesterol ester; aromatic polycyclic groups.

21. Emulsion according to the claim 19 or 20, characterized by the fact that the monomer of formula (1) comprises at least a pattern alkylene oxide (X 1).
22. Emulsion according to any of claims 19 to 21, characterized by the fact that the monomer of formula (1) comprises at least a polyoxyalkylénée chain.
23. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that the polyoxyalkylénée chain is only made up of patterns ethylene oxide.
24. Emulsion according to any of claims 19 to 23, characterized by the fact that the number of mole of alkylene oxide varies from 3 to 100.
25. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that the number of mole of alkylene oxide varies from 3 to 50.
26. Emulsion according to any of claims 17 to 19, characterized by the fact that the amphiphilic polymer one of AMPS is selected among: - noncrosslinked copolymers, neutralized or not, comprising from 15 to 60% in weight of patterns AMPS and 40 to 85% in weight of patterns

< Desc/Clms Page number 23>

(Cg-C., alkyl (méth) acrylamide or of patterns (Cg-Co) alkyl (meth) acrylate, compared to the polymeric one; - terpolymères comprising from 10 to 90% in mole of patterns acrylamide, 0,1 to 10% in mole of patterns AMPS and 5 to 80% in mole of patterns N (I t- Cig) alkylacrylamide, compared to the polymeric one; - noncrosslinked copolymers of partially or completely neutralized AMPS and methacrylate of N-dodecyl, n-hexadécyle and/or N-octadécyl.

- noncrosslinked copolymers of partially or completely neutralized AMPS and n-dodécylméthacrylamide.

27. Emulsion according to claims' 17 to 19, characterized by the fact that the amphiphilic polymer one of AMPS is selected among copolymers made up of patterns 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulphonic acid (AMPS) of formula (II) following:

EM 23.1

in which X⁺ is a proton, a cation of alkali metal, a alcalinoterreux cation or the ion ammonium, and units of formula (III) following:

EM 23.2

in which X indicates a varying integer from 3 to 100; R1 with the same indicated significance as that above in the formula (1) and R4 indicates an alkyl linear or ramified in Cg-C.

28. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that X = 25, R1 indicates radical methyl and R4 is N-dodecyl, n-hexadécyle, noctadécyle.

29. Emulsion according to claim 27, characterized by the fact that X = 8, R1 indicates radical methyl and R4 is C16-18.

< Desc/Clms Page number 24>

30. Emulsion according to the claim 19 or 27, characterized by the fact that the molar proportion in % of the units of formula (1) or the units of formula (III) in the polymeric ones varies from 0,1 to 99% .

31. Emulsion according to any of the preceding claims, characterized by the fact that the amphiphilic polymer one is prepared by radicalizing polymerization by precipitation in tert-butanol.

32. Emulsion according to any of the preceding claims, characterized by the fact that the quantity of polymeric (S) amphiphilic (S) goes from 0,01 to 20% in weight of active material and preferably from 0,02 to 10% in active material weight, compared to the total weight of the emulsion.

33. Emulsion according to any of the preceding claims, characterized in that primary emulsion E/H comprises at least emulsifier less HLB with 10.

34. Emulsion according to the preceding claim, characterized in that the emulsifier one is selected in the group including/understanding alcoxylys fatty alcohols, alcoxylys fatty esters, salts of fatty acids, the surface-active ones derived from sugar, emulsifier silicones and their mixtures.

35. Emulsion according to the preceding claim, characterized in that the emulsifier one is selected among the diméthicone copolyols, the alkyldiméthicone copolyols and the mixtures the container.

36. Emulsion according to any of claims 35 to 37, characterized in that the emulsifier one is present in a quantity going from 0,1 to 10% and preferably from 0,5 to 5% of the total weight of the primary emulsion.

37. Emulsion according to any of the preceding claims, characterized in that the aqueous phase of the primary emulsion and/or the outer aqueous phase contain at least a selected osmotic agent among polyols, sugars, salts, the polymeric ones, and their mixtures.

38. Emulsion according to the preceding claim, characterized by the fact that the osmotic quantity of agent goes from 0,01 to 50% in weight compared to the total weight of the triple emulsion.

39. Emulsion according to any of the preceding claims, characterized in that primary emulsion E/H represents from 5 to 70% in weight compared to the total weight of the triple emulsion.

40. Emulsion according to any of the preceding claims, characterized in that the oily phase of the primary emulsion includes/understands at least an oil chosen among silicone oils, hydrocarbon-base oils with ramified chain, and their mixtures.

< Desc/Clms Page number 25>

41. Emulsion according to any of the preceding claims, characterized in that it constitutes a cosmetic or dermatological composition.

42. Cosmetic use of the emulsion according to any of claims 1 to 40, to dean and/or treat and/or protect the keratinous skin and/or mucosa and/or fibres.

43. Use of the emulsion according to any of daims 1 to 40 for the preparation of a dermatological ointment destiny to treat and/or protect the keratinous skin and/or mucosa and/or fibres.

44. Cosmetic process to clean and/or treat and/or protect the keratinous skin and/or fibres, characterized in that it consists in applying to the skin, the mucosa and/or fibres keratinous, an emulsion according to any of claims 1 to 40.

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.06.02.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.08.03 Bulletin 03/32.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : AUBRUN SONNEVILLE ODILE.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : L'OREAL.

54 EMULSION E/H/E ET SON UTILISATION COMME COMPOSITION COSMETIQUE ET/OU DERMATOLOGIQUE.

57 La présente invention se rapporte à une émulsion
eau/huile/eau pour application topique, comportant une
phase aqueuse externe, une phase huileuse constituant
avec une phase aqueuse interne, une émulsion primaire E/
H, la phase aqueuse externe contenant un polymère amphi-
phile hydrophile non réticulé comportant au moins deux
chainons latéraux hydrophobes. En particulier, le polymère
est susceptible d'être obtenu à partir d'au moins un mono-
mère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique et
d'au moins un monomère hydrophobe.

L'émulsion selon l'invention peut constituer notamment
une composition à application topique, notamment cosméti-
que ou dermatologique.



La présente invention se rapporte à une émulsion triple eau/huile/eau pour application topique, contenant un polymère particulier, et à ses utilisations dans les domaines cosmétique et dermatologique, notamment en vue de traiter et/ou protéger et/ou nettoyer la peau et/ou les muqueuses et/ou les fibres kératiniques.

Il est connu d'utiliser, notamment dans les domaines cosmétique et dermatologique, des compositions topiques sous forme d'émulsions. Ces émulsions sont généralement des émulsions huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H). Il peut s'agir aussi d'émulsions multiples du type eau/huile/eau (E/H/E) ou huile/eau/huile (H/E/H). Parmi les émulsions multiples, on utilise de préférence les émulsions à phase aqueuse externe, à savoir les émulsions E/H/E, qui allient les avantages de la fraîcheur à l'application, apportée par l'eau présente dans la phase externe aqueuse, et du confort apporté par une quantité relativement importante d'huile.

Par ailleurs, les émulsions E/H/E sont en général utilisées dans les domaines cosmétique, dermatologique et/ou pharmaceutique, pour stabiliser des actifs comme décrit par exemple dans le document EP-A-0908170, ou pour modifier la libération d'actifs sur la peau ou sur le cheveu comme décrit par exemple dans le document EP-A-0717978. Ces émulsions permettent notamment de protéger les actifs sensibles contre les agents extérieurs néfastes pour la stabilité de ces actifs, tels que l'eau ou l'oxygène. En effet, ces émulsions sont particulièrement intéressantes du fait que les phases aqueuses interne et externe sont séparées par une couche huileuse. Un actif encapsulé dans la phase interne peut donc être maintenu en dehors de la phase externe (voir article de DAHMER TAGAWA 19th IFSCC Congress Sydney 1996). Ainsi, le document EP-A-779071 décrit une émulsion E/H/E contenant un actif sensible à l'eau.

Toutefois, les émulsions multiples sont peu exploitées car elles sont difficiles à réaliser : l'émulsion primaire peut s'inverser lors de son introduction dans la phase aqueuse secondaire. Par ailleurs, elles présentent fréquemment des problèmes de stabilité dans le temps. Le mécanisme de déstabilisation le plus fréquemment rencontré est la migration d'eau des gouttelettes internes vers le milieu aqueux externe à travers la couche huileuse intermédiaire, soit par simple diffusion d'eau à travers la membrane huileuse, soit par rupture préalable du film huileux provoquant la coalescence des gouttelettes d'eau internes et conduisant à un relargage d'eau interne dans le milieu aqueux externe. Généralement ce phénomène dit de perte du caractère multiple finit par aboutir à un déphasage visible macroscopiquement et à l'obtention d'une émulsion H/E simple au lieu d'une émulsion triple.

Par ailleurs, les gouttelettes d'huile de l'émulsion secondaire H/E doivent être grossières (en général de 10 à 50 μ) pour pouvoir contenir les gouttes d'émulsion primaire E/H. Des gouttelettes de grande taille coalescent plus facilement que des gouttelettes de petite taille, et les tensioactifs classiques ne suffisent pas toujours à les stabiliser.

On a cherché à stabiliser les émulsions triples par des émulsionnants tels que les alkyl esters de polyglycérol (voir DE-A-19719297), les alkyl éthers de polyoxyéthylène (voir EP-A-735853), ou leurs mélanges (voir DE-A-19649101), des dérivés d'acides aminés (voir JP-A-60/16604), des lécithines (voir FR-A-2766737), ou des tensioactifs formant des phases lamellaires (voir EP-A-715842 et EP-A-717978). Toutefois, les émulsions obtenues ont une stabilité insuffisante, et pour des raisons d'innocuité, il est difficile d'augmenter les quantités d'émulsionnants.

Pour améliorer la stabilité de ces émulsions triples, une solution consiste à gélifier fortement la phase aqueuse externe, à l'aide de polymères tels que l'hydroxypropyl cellulose comme décrit dans le document JP-A-03016635, tels que les poloxamers comme décrit dans le document US-A-5,478,561, ou tels que les polysaccharides comme décrit dans le document US-A-5,258,184. Toutefois, ces polymères donnent une composition collante lors de l'application sur la peau.

Une autre solution consiste à utiliser des polymères émulsionnants comme les copolymères d'acide acrylique du type Pemulen comme décrit dans le document FR-2,693,733, ces copolymères pouvant être utilisés éventuellement en association avec un polymère non émulsionnant, et en particulier un carbomer ou un polymère d'AMPS comme décrit dans le document EPA-0908170. Toutefois, si l'utilisation de ces polymères émulsionnants améliore la stabilité des émulsions multiples, ils conduisent à l'obtention de produits gélifiés lourds à l'application et donc peu agréables, et ceci d'autant plus que les compositions citées contiennent une quantité importante de glycérine en phase interne. En outre, quand la quantité de polyol et notamment de glycérine est trop faible, ces émulsions ont tendance à se déstabiliser en une émulsion simple H/E.

Il subsiste donc le besoin d'obtenir une émulsion eau-dans-huile-dans-eau (E/H/E), facile à préparer et stable, même en l'absence de gélifiants en phase aqueuse externe, tout en ayant de bonnes qualités cosmétiques, en particulier plus légère que celles de l'état de la technique.

La demanderesse a maintenant trouvé de manière inattendue que des émulsions multiples E/H/E peuvent être réalisées de façon simple en utilisant comme émulsionnant de l'émulsion secondaire, un émulsionnant polymérique de type polymère hydrophile non réticulé comportant des chaînons latéraux hydrophobes.

Aussi, la présente invention a pour objet une émulsion eau/huile/eau pour application topique, comportant une phase aqueuse externe, une phase huileuse constituant, avec une phase aqueuse interne, une émulsion primaire eau/huile, caractérisée en ce que la phase aqueuse externe contient au moins un polymère amphiphile hydrophile non réticulé comportant au moins deux chaînons latéraux hydrophobes.

On entend par polymère amphiphile, tout polymère comportant à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe.

On entend par polymère hydrophile, tout polymère soluble ou dispersible dans l'eau, tel quel ou sous forme neutralisée.

- 5 On entend par polymère non réticulé, un polymère n'ayant pas réagi avec des agents de réticulation et donc ne comportant pas de groupes de réticulation. Il peut s'agir d'un polymère linéaire ou branché.

- 10 L'émulsion selon l'invention étant destinée à une application topique, elle contient un milieu topiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec la peau, les muqueuses et les fibres kératiniques telles que les cheveux. Elle peut constituer notamment une composition cosmétique ou dermatologique.

- 15 L'émulsion triple selon l'invention a l'avantage d'être stable, même en l'absence de gélifiants en phase aqueuse externe.

- 20 Les polymères non réticulés utilisés selon l'invention sont généralement des polymères susceptibles d'être obtenus à partir d'au moins un monomère hydrophile A à insaturation éthylénique et d'au moins un monomère hydrophobe B. Ils sont solubles ou dispersibles dans l'eau, sous forme neutralisée.

- 25 Le monomère A comporte au moins un atome d'oxygène, un atome d'azote, un atome de soufre, un atome de phosphore, un atome de chlore, un atome de fluor ou leurs mélanges. De préférence, le monomère A comporte une fonction acide fort, en particulier, une fonction acide sulfonique ou acide phosphonique.

- Le monomère hydrophobe B comporte au moins un radical hydrophobe choisi parmi :

- 30 - les radicaux alkyles en C_8-C_{50} , saturés ou insaturés, linéaires (par exemple n-hexyle, n-octyle, n-décyle, n-dodécyle, n-hexadécyle, n-octadécyle, n-béhenyle, oléyle), ramifiés (par exemple isostéarique) ou cycliques (par exemple cyclododécane ou adamantane) ;
 - les radicaux fluorés ou alkylfluorés en C_8-C_{30} (par exemple le groupement de formule $-(CH_2)_2-(CF_2)_n-CF_3$) ;
 35 - le radical cholestéryle ou les radicaux dérivés de cholestérol (par exemple l'hexanoate de cholestéryle) ;
 - les groupes polycycliques aromatiques comme le naphthalène ou le pyrène ;
 - les radicaux siliconés ou alkylsiliconés ou encore alkylfluorosiliconés.

- 40 Parmi ces radicaux, on préfère plus particulièrement les radicaux alkyles linéaires et ramifiés. De préférence, le monomère hydrophobe est une chaîne alkyle comportant de 6 à 30 atomes de carbone, plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbones.

- 45 De façon préférentielle, les polymères conformes à l'invention sont neutralisés partiellement ou totalement par une base minérale (soude, potasse, ammoniac) ou une base organique telle que la mono-, di- ou tri-éthanolamine,

un aminométhylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine, et les mélanges de ces composés.

- 5 Les polymères amphiphiles conformes à l'invention ont généralement un poids moléculaire moyen en nombre allant de 1000 à 20 000 000 g/mole, de préférence allant de 20 000 à 5 000 000 et plus préférentiellement encore de 100 000 à 1 500 000 g/mole.

- 10 En particulier, les polymères utilisés conformément à l'invention sont de préférence des polymères amphiphiles susceptibles d'être obtenus à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée, et d'au moins un monomère hydrophobe.

- 15 Les monomères à insaturation éthylénique à groupement sulfonique peuvent être choisis notamment parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, les acides (méth)acrylamido(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques, les acides N-(C₁-C₂₂)alkyl-(méth)acrylamido(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques comme l'acide undécyl-acrylamido-méthane-sulfonique, ainsi que leurs formes partiellement ou totalement
20 neutralisées, et leurs mélanges.

- Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, on utilise comme monomères à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, les acides (méth)acrylamido(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques tels que par exemple l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique, ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées, et
30 leurs mélanges.

- Plus particulièrement, on utilise l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.
35

- Les polymères amphiphiles conformes à l'invention peuvent notamment être choisis parmi les polymères amphiphiles statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-monoalkylamine ou une di-n-alkylamine en C₆-C₂₂, tels que ceux décrits dans le document WO-A-00/31154 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Ils peuvent également être choisis parmi les polymères décrits dans les documents EP-A-1,069,142 et EP-A-1,138,703 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Si ces documents décrivent des polymères susceptibles d'être utilisés dans la présente demande, néanmoins, ils ne décrivent ni ne suggèrent que ces polymères et notamment
40 ceux qui sont non réticulés permettent d'obtenir des émulsions E/H/E stables sans ajout d'émulsifiant ou de gélifiants dans la phase aqueuse externe.
45

A côté des monomères indiqués ci-dessus, ces polymères peuvent également contenir d'autres monomères hydrophiles éthyléniquement insaturés (ne comportant pas de chaîne grasse hydrophobe) choisis par exemple parmi les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylène glycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide maléique, des monomères cationiques tels que le chlorure de diallyl diméthylammonium, ou les mélanges de ces composés.

- 10 Les polymères préférés utilisés de l'invention sont choisis parmi les copolymères amphiphiles d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique, comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 30 atomes de carbone, plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement 12 à 18 atomes de carbone.

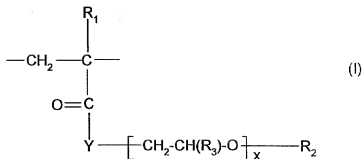
Comme indiqué ci-dessus, ces copolymères d'AMPS peuvent contenir en outre un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés ne comportant pas de chaîne grasse, tels que les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly-alkylène glycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide maléique, les monomères cationiques ou les mélanges de ces composés.

- 25 De tels copolymères d'AMPS sont décrits notamment dans la demande de brevet EP-A-750899, le brevet US-A-5,089,578 et dans les publications de Yotaro Morishima suivantes :

- « Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N°40, (2000), 323-336 » ;
- 30 - « Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules 2000, Vol. 33, N° 10 - 3694-3704 » ;
- « Solution properties of miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte : salt effects on rheological behavior - Langmuir, 2000, Vol.16, N°12, 5324-5332 » ;
- 35 « Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem. 1999, 40(2), 220-221 ».

40

Les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique de ces copolymères particuliers sont choisis de préférence parmi les acrylates, alkylacrylates, acrylamides ou alkylacrylamides de formule (I) suivante :



dans laquelle R_1 et R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_8 (de préférence méthyle) ; Y désigne O ou NH ; R_2 désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comportant au moins de 6 à 50 atomes de carbone, plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone ; x désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.

Le radical R_2 est choisi de préférence parmi les radicaux alkyles en C_6 - C_{18} linéaires (par exemple n-hexyle, n-octyle, n-décyle, n-hexadécyle, n-dodécyle), ramifiés ou cycliques (par exemple cyclododécane (C_{12}) ou adamantane (C_{10})) ; les radicaux alkylperfluorés en C_6 - C_{18} (par exemple le groupement de formule $-(CH_2)_2-(CF_2)_9-CF_3$) ; le radical cholestéryle (C_{27}) ou un reste d'ester de cholestérol comme le groupe oxyhexanoate de cholestéryle ; les groupes polycycliques aromatiques comme le naphthalène ou le pyrène. Parmi ces radicaux, on préfère plus particulièrement les radicaux alkyles linéaires et plus particulièrement le radical n-dodécyle, n-hexadécyle, n-octadécyle ou leur mélanges.

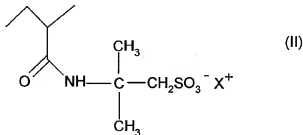
Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, le monomère de formule (I) comporte au moins un motif oxyde d'alkylène ($x=1$) et de préférence plusieurs motifs oxyde d'alkylène ($x>1$) constituant une chaîne polyoxyalkylénée. La chaîne polyoxyalkylénée, de façon préférentielle, est constituée de motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène et encore plus particulièrement constituée de motifs oxyde d'éthylène. Le nombre de motifs oxyalkylénés (ou nombre de moles d'oxyde d'alkylène) varie en général de 3 à 100, plus préférentiellement de 3 à 50 et encore plus préférentiellement de 7 à 25.

Parmi ces polymères, on peut citer :

- les copolymères non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60 % en poids de motifs AMPS et de 40 à 85 % en poids de motifs (C_8 - C_{16})alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C_8 - C_{16})alkyl(méth)acrylate par rapport au polymère, tels que ceux décrits dans le document EP-A-750 899 ;
- les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C_8 - C_{18})alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans le document US-A-5,089,578.

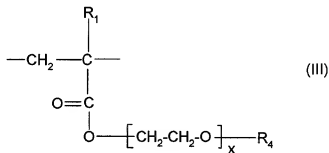
On peut également citer les copolymères d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de méthacrylate de dodécyle, de n-hexadécyle et/ou de n-octadécyle, ainsi que les copolymères d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de n-dodécylméthacrylamide, non-réticulés, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus.

On peut citer plus particulièrement les copolymères constitués de motifs acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) de formule (II) suivante :



dans laquelle X^+ est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium,

et de motifs de formule (III) suivante :



dans laquelle x désigne un nombre entier variant de 3 à 100, de préférence de 5 à 80 et plus préférentiellement de 7 à 25 ; R_1 a la même signification que celle indiquée ci-dessus dans la formule (I) et R_4 désigne un alkyle linéaire ou ramifié en C_5 - C_{22} et plus préférentiellement en C_{10} - C_{22} .

Les polymères particulièrement préférés sont ceux pour lesquels $x = 25$, R_1 désigne méthyle et R_4 représente n-dodécyle, qui sont décrits dans les articles de Morishima mentionnés ci-dessus ; ceux pour lesquels $x = 25$, R_1 désigne le radical méthyle (CH_3), et R_4 représente n-hexadécyle (C_{16}) ou n-octadécyle (C_{18}) ou leurs mélanges ; et notamment ceux pour lesquels $x = 8$, R_1 désigne le radical méthyle (CH_3) et $\text{R}_4 = \text{C}_{16}$ -18.

Les polymères pour lesquels X^+ désigne le sodium ou l'ammonium sont plus particulièrement préférés.

- Les polymères amphiphiles préférés utilisés selon l'invention peuvent être obtenus selon les procédés classiques de polymérisation radicalaire en présence d'un ou plusieurs initiateurs tels que par exemple, l'azobisisobutyronitrile (AIBN), l'azobisdiméthylvaléronitrile, le chlorhydrate de 2,2-azobis-[2-amidinopropane] (ABAH=2,2-AzoBis-[2-Amidinopropane] Hydrochloride), les peroxydes organiques tels que le peroxyde de dilauryle, le peroxyde de benzoyle, l'hydroperoxyde de tert-butyle, etc..., des composés peroxydés minéraux tels que le persulfate de potassium ou d'ammonium, ou H_2O_2 éventuellement en présence de réducteurs.
- 10 Les polymères peuvent être notamment obtenus par polymérisation radicalaire en milieu tert-butanol dans lequel ils précipitent. En utilisant la polymérisation par précipitation dans le tert-butanol, il est possible d'obtenir une distribution de la taille des particules du polymère particulièrement favorable pour ses utilisations.
- 15 La réaction de polymérisation peut être conduite à une température comprise entre 0 et 150°C, de préférence entre 10 et 100°C, soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite. Elle peut aussi être réalisée sous atmosphère inerte, et de préférence sous azote.
- 20 Selon ce procédé, on a notamment polymérisé l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ou l'un de ses sels de sodium ou d'ammonium, avec un ester de l'acide (méth)acrylique et
- d'un alcool en C_{10} - C_{18} oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® C-080 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - 25 - d'un alcool oxo en C_{11} oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® UD-080 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool oxo en C_{11} oxyéthyléné par 7 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® UD-070 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - 30 - d'un alcool en C_{12} - C_{14} oxyéthyléné par 7 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® LA-070 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool en C_{12} - C_{14} oxyéthyléné par 9 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® LA-090 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool en C_{12} - C_{14} oxyéthyléné par 11 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® LA-110 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - 35 - d'un alcool en C_{16} - C_{18} oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-080 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool en C_{16} - C_{18} oxyéthyléné par 15 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-150 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool en C_{16} - C_{18} oxyéthyléné par 11 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-110 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - 40 - d'un alcool en C_{16} - C_{18} oxyéthyléné par 20 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-200 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - d'un alcool en C_{16} - C_{18} oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-250 de la société HOECHST/CLARIANT),
 - 45 - d'un alcool en C_{18} - C_{22} oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène et/ou d'un alcool iso- C_{16} - C_{18} oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène.

La concentration molaire en % des motifs de formule (II) et des motifs de formules (I) ou (III) dans les polymères selon l'invention varie en fonction de l'application cosmétique souhaitée et des propriétés rhéologiques de la formulation recherchées. Elle peut varier entre 0,1 et 99,9 % en moles.

De préférence pour les polymères les plus hydrophobes, la proportion molaire en motifs de formule (I) ou (III) varie de 40 à 99,9 %, plus particulièrement de 50 à 90 % et encore plus particulièrement de 60 à 80 %.

De préférence pour les polymères peu hydrophobes, la proportion molaire en motifs de formule (I) ou (III) varie de 0,1 à 50 %, plus particulièrement de 1 à 25 % et encore plus particulièrement de 2 à 20 %.

La distribution des monomères dans les polymères de l'invention peut être, par exemple, alternée, bloc (y compris multibloc) ou quelconque.

Comme copolymères préférés, on peut citer plus particulièrement ceux décrits dans le document EP-A-1,069,142.

Les polymères amphiphiles utilisés conformément à l'invention peuvent être présents dans les compositions de l'invention dans des quantités allant de 0,01 à 20 % en poids de matière active, plus préférentiellement de 0,02 à 10 % de matière active, encore plus préférentiellement de 0,05 à 5 % en poids de matière active par rapport au poids total de l'émulsion triple.

Le polymère amphiphile est introduit dans la phase aqueuse externe de l'émulsion triple selon l'invention.

Dans l'émulsion triple selon l'invention, l'émulsion primaire E/H comporte de façon avantageuse au moins un émulsionnant de HLB inférieure à 10 (HLB = Hydrophilic Lipophilic Balance = Balance hydrophile lipophile). Les émulsionnants peuvent être choisis par exemple dans le groupe comprenant les alcools gras alcoylés et notamment éthoxylés, les esters gras alcoylés et notamment éthoxylés, les esters ou éthers glycérolés (comme par exemple l'isostéarate de polyglycérol-4), les sels d'acides gras tels que le Stéarate d'Aluminium, les tensioactifs dérivés de sucre tels que l'isostéarate de méthylglucose, les émulsionnants siliconés et leurs mélanges. Les émulsionnants siliconés peuvent être choisis par exemple dans le groupe comprenant les diméthicone copolyols, les alkyldiméthicone copolyols pouvant comporter des hétéroatomes tels que le fluor, et les mélanges les contenant, par exemple le mélange de Polyglyceryl-4 isostearate/Cetyl diméthicone copolyol/Hexyl laurate vendu sous la dénomination Abil WE 09 par la société Goldschmidt, le Cetyl diméthicone copolyol vendu sous la dénomination Abil EM 90 par la société Goldschmidt et le mélange de cyclométhicone/diméthicone copolyol vendu sous la dénomination Q2-3225C par la société Dow Corning. Le taux d'émulsionnant dans l'émulsion primaire va en général de 0,1 à 10 % en poids de matière active et de préférence de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion primaire.

L'émulsion primaire E/H peut représenter par exemple de 5 à 70 % en poids, de préférence de 10 à 60 % en poids et mieux de 15 à 50 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion triple.

5

La phase aqueuse interne de l'émulsion primaire E/H représente de préférence de 5 à 90 %, mieux de 30 à 90 % et encore mieux de 40 à 80 % du poids total de l'émulsion primaire.

- 10 Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la phase aqueuse interne de l'émulsion primaire E/H et/ou la phase aqueuse externe contiennent au moins un agent osmotique choisi parmi les polyols tels que la glycérine ; les glycols tels que le propylène glycol et les polyéthylène glycols tels que le PEG-8 ; les sucres tels que le glucose ; les sels tels que le sulfate de magnésium, le chlorure de magnésium, le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure de strontium, le chlorure d'aluminium, l'hydroxychlorure d'aluminium, l'acétate d'aluminium, le chlorure de zinc ; les polymères tels que les polymères naturels comme par exemple les guar et leurs dérivés, les xanthanes, les dérivés de cellulose, les carraghénanes, les pectines, les chitosanes, les polymères synthétiques comme par exemple, les polymères acryliques comme le carboxypol 980, les dérivés d'acrylamide comme le Sepigel 305, la polyvinylpyrrolidone ou PVP et ses dérivés, les polymères cationiques tels que le Salcare SC96, les polymères amphotères ; et leurs mélanges. La quantité d'agent osmotique dans la composition de l'invention peut aller par exemple de 0,01 à 50 %, de préférence de 0,05 à 30 %, mieux de 0,1 à 20 % et encore mieux de 0,5 à 10 % du poids total de l'émulsion triple.
- 25

La phase huileuse de l'émulsion primaire contient au moins une huile, cette huile étant physiologiquement acceptable. La phase huileuse peut représenter de 10 à 95 % en poids, mieux de 10 à 70 % en poids et encore mieux de 20 à 60 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion primaire E/H, soit de 0,5 à 66,5 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion triple, mieux de 0,5 à 49 % en poids et encore mieux 1 à 42 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion triple.

30

35

Comme huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydosqualène ;
 - les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité ;
 - les esters et les éthers de synthèse, notamment d'acides gras, comme les huiles de formules $R'COOR^2$ et $R'OR^2$ dans laquelle R' représente le reste d'un
- 40
- 45

- acide gras comportant de 8 à 29 atomes de carbone, et R^2 représente une chaîne hydrocarbonée, ramifiée ou non, contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate d'isononyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéaryl-malate, le citrate de triisocétyle, les heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; les esters de polyol, comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol et le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol comme le tétraisostéarate de pentaérythrityle ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, tels que les huiles de paraffine, volatiles ou non, et leurs dérivés, les huiles hydrocarbonées à chaîne ramifiée comportant de 10 à 20 atomes de carbone telles que l'isohexadécane, l'isododécane, les isoparaffines et leurs mélanges, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de Parléam® ;
 - des huiles essentielles naturelles ou synthétiques telles que, par exemple, les huiles d'eucalyptus, de lavandin, de lavande, de vétiver, de litsea cubeba, de citron, de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix de muscade, de cannelle, d'hysope, de carvi, d'orange, de géranjol, de cade et de bergamote ;
 - les alcools et acides gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool ou l'acide cétylique, l'alcool stéarylique, l'acide stéarique, le mélange d'alcool cétylique et d'alcool stéarylique (alcool cétylstéarylique), l'octyl dodécanol, le 2-butyltoléanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique ;
 - les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celles décrites dans le document JP-A-2-295912 ;
 - les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante, notamment les cyclopolydiméthylsiloxanes (cyclométhicones) telles que la cyclohexasiloxane ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phénylméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les diphenyl-diméthicones, les diphenylméthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyltriméthyl-siloxysilicates, et les polyméthylphénylsiloxanes ;
 - leurs mélanges.
- On entend par « huile hydrocarbonée » dans la liste des huiles citées ci-dessus, toute huile comportant majoritairement des atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement des groupements ester, éther, fluoré, acide carboxylique et/ou alcool.
- Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la phase huileuse de l'émulsion E/H comprend au moins une huile choisie parmi les huiles de silicone, notamment les huiles de silicone volatiles (cyclométhicone) telles que le

cyclopentadiméthylsiloxane et le cyclotétradiméthylsiloxane, les huiles hydrocarbonées à chaîne ramifiée, telles que l'isohexadécane, l'isododécane, les isoparaffinés, et leurs mélanges. La quantité de ces huiles peut aller par exemple de 0,5 à 66,5 % et de préférence de 1 à 40 % du poids total de l'émulsion triple.

5

L'émulsion primaire de l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs autres corps gras choisis parmi les cires, les gommés de silicone et les résines de silicone.

10

Comme cires, on peut utiliser notamment les cires de silicone telles que les alcoxydiméthylsiloxanes, et plus particulièrement les stéaroxypolydiméthylsiloxanes, les alkylpolysiloxanes et les polydiméthylsiloxanes à fonction mercapto.

15

Comme gommés, on peut utiliser notamment les gommés de silicone telles que les polydiméthylsiloxanes de haut poids moléculaire, les polydiméthylsiloxanes à terminaison hydroxyle (diméthiconols).

20

Comme résines, on peut utiliser notamment les résines de silicone telles que les triméthylsiloxysilicates.

L'émulsion triple est préparée de manière classique par préparation de l'émulsion primaire et incorporation d'une quantité déterminée de l'émulsion primaire dans la phase aqueuse externe.

25

Les émulsions de l'invention peuvent constituer des compositions cosmétiques ou dermatologiques et peuvent contenir tous les adjuvants habituellement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Elles peuvent être utilisées dans toutes les applications de ces domaines, notamment comme produits de soin, de protection, de maquillage, de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau et/ou des cheveux, en particulier pour le visage, pour le cou, pour les mains, pour les cheveux, pour le cuir chevelu ou pour le corps, ainsi que pour les cils, comme produits solaires, comme produits capillaires et comme produits de rasage.

30

35

Aussi, l'invention a encore pour objet l'utilisation cosmétique de l'émulsion selon l'invention pour nettoyer et/ou traiter et/ou protéger la peau et/ou les muqueuses et/ou les fibres kératiniques, c'est-à-dire les cheveux et/ou les cils.

40

L'invention a aussi pour objet l'utilisation de l'émulsion selon l'invention pour la préparation d'un onguent dermatologique destinée à traiter et/ou protéger la peau et/ou les muqueuses et/ou les fibres kératiniques, c'est-à-dire les cheveux et/ou les cils.

45

L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique pour nettoyer et/ou traiter et/ou protéger la peau, les muqueuses et/ou les fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur la peau et/ou les muqueuses et/ou les fibres kératiniques, une composition telle que définie ci-dessus.

La composition selon l'invention peut constituer notamment des crèmes de protection, de traitement ou de soin pour le visage, pour les mains, pour les pieds, des laits corporels de protection ou de soin, des lotions, gels ou mousses pour le soin de la peau, des muqueuses, des cheveux et du cuir chevelu.

5 Comme adjuvants, on peut citer par exemple les actifs hydrophiles ou lipophiles, les conservateurs, les antioxydants, les parfums, les solvants, les charges, les filtres solaires, les matières colorantes, les agents basiques (triéthanolamine, soude) ou acides et encore les vésicules lipidiques ou tout autre type de vecteur
10 (nanocapsules, microcapsules, etc...). Ces adjuvants sont utilisés dans les proportions habituelles dans le domaine cosmétique, et par exemple de 0,01 à 30 % du poids total de l'émulsion, et ils sont, selon leur nature, introduits dans la phase aqueuse ou dans la phase huileuse de l'émulsion, ou encore dans des vésicules ou tout autre type de vecteur. Ces adjuvants, selon leur nature, peuvent
15 être introduits dans la phase huileuse ou dans les phases aqueuses. Ces adjuvants ainsi que leurs concentrations doivent être tels qu'ils ne modifient pas la propriété recherchée pour l'émulsion de l'invention.

Comme actifs utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par
20 exemple, les enzymes (par exemple lactoperoxydase, lipase, protéase, phospholipase, cellulases) ; les flavonoïdes ; les agents hydratants tels que les hydrolysats de protéines ; le hyaluronate de sodium ; les polyols comme la glycérine, les glycols comme les polyéthylène glycols, et les dérivés de sucre ; les anti-inflammatoires ; les oligomères procyanidoliques ; les vitamines comme la
25 vitamine A (rétinol), la vitamine E (tocophérol), la vitamine C (acide ascorbique), la vitamine B5 (panthénol), la vitamine B3 (niacinamide), les dérivés de ces vitamines (notamment esters) et leurs mélanges ; l'urée ; la caféine ; les dépigmentants tels que l'acide kojique, l'hydroquinone et l'acide caféique ; l'acide salicylique et ses dérivés ; les alpha-hydroxyacides tels que l'acide lactique et
30 l'acide glycolique et leurs dérivés ; les rétinoïdes tels que les caroténoïdes et les dérivés de vitamine A ; les filtres solaires ; l'hydrocortisone ; la mélatonine ; les extraits d'algues, de champignons, de végétaux, de levures, de bactéries ; les stéroïdes ; les actifs anti-bactériens comme le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy diphenyl éther (ou triclosan), le 3,4,4'-trichlorocarbanilide (ou triclocarban) et les acides
35 indiqués ci-dessus et notamment l'acide salicylique et ses dérivés ; les agents matifiants comme les fibres ; les agents tenseurs ; les céramides ; les huiles essentielles ; et leurs mélanges ; et tout actif approprié pour le but final de la composition.

40 Comme exemples de stéroïdes, on peut citer la déhydroépiandrostérone (ou DHEA), ainsi que (1) ses précurseurs et dérivés biologiques, en particulier les sels et esters de DHEA, tels que le sulfate et le salicylate de DHEA, la 7-hydroxy DHEA, la 7-céto DHEA, les esters de 7-hydroxy et 7-céto DHEA, notamment la 3-beta-acétoxy-7-oxo DHEA, et (2) ses précurseurs et dérivés chimiques, en
45 particulier les sapogénines telles que la diosgénine ou l'hécogénine, et/ou leurs dérivés tels que l'acétate d'hécogénine, et/ou les extraits naturels en contenant et notamment les extraits de Dioscorées, tels que l'igname sauvage (Wild Yam).

Comme filtres, on peut utiliser par exemple dans la composition de l'invention, des filtres U.V. organiques ou des filtres physiques. Le ou les filtres peuvent être présents en une quantité allant de 0,1 à 25 % en poids de matière active, de préférence de 1 à 20 % en poids, et mieux 5 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Comme exemples de filtres organiques, actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, pouvant être utilisés dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple, désignés ci-dessus sous leur nom CFTA :

Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque (PABA) :

- PABA,
- Ethyl PABA,
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
- Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom commercial ESCALOL 507 par ISP,
- Glyceryl PABA,
- PEG-25 PABA vendu sous le nom commercial UVINUL P25 par BASF,

Dérivés salicyliques :

- Homosalate vendu sous le nom commercial EUSOLEX HMS par RONA/EM INDUSTRIES,
- Ethylhexyl Salicylate (ou salicylate d'éthyl hexyle) vendu sous le nom commercial NEO HELIOPAN OS par HAARMANN et REIMER,
- Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom commercial DIPSAL par SCHER,
- TEA Salicylate, vendu sous le nom commercial NEO HELIOPAN TS par HAARMANN et REIMER,

Dérivés du dibenzoylméthane :

- Butyl Methoxydibenzoylméthane vendu notamment sous le nom commercial PARSOL 1789 par HOFFMANN LA ROCHE,
- Isopropyl Dibenzoylméthane,

Dérivés cinnamiques :

- Ethylhexyl Methoxycinnamate (ou Octyl Methoxycinnamate) vendu notamment sous le nom commercial PARSOL MCX par HOFFMANN LA ROCHE,
- Isopropyl Methoxycinnamate,
- Isoamyl Methoxycinnamate vendu sous le nom commercial NEO HELIOPAN E 1000 par HAARMANN et REIMER,
- Cinoxate,
- DEA Methoxycinnamate,
- Diisopropyl Methylcinnamate,
- Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

Dérivés de β,β' -diphénylacrylate :

- Octocrylene (α -cyano- β , β -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle) vendu notamment sous le nom commercial UVINUL N539 par BASF,
- Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial UVINUL N35 par BASF,

5

Dérivés de la benzophénone :

- Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial UVINUL 400 par BASF,
- Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial UVINUL D50 par BASF
- Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial UVINUL M40 par BASF,
- Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial UVINUL MS40 par BASF,
- Benzophenone-5,
- Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial HELISORB 11 par NORQUAY,
- Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial SPECTRA-SORB UV-24 par AMERICAN CYANAMID,
- Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial UVINUL DS-49 par BASF,
- Benzophenone-12,

20 *Dérivés du benzylidène camphre :*

- 3-Benzylidène camphor fabriqué sous le nom MEXORYL SD par CHIMEX,
- 4-Methylbenzylidène camphor vendu sous le nom commercial EUSOLEX 6300 par MERCK ,
- Benzylidène Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom MEXORYL SL par CHIMEX,
- Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom MEXORYL SO par CHIMEX,
- Terephthalylidène Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom MEXORYL SX par CHIMEX,
- Polyacrylamidométhyl Benzylidène Camphor fabriqué sous le nom MESORYL SW par CHIMEX,

30

Dérivés du phényl benzimidazole :

- Phénylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial EUSOLEX 232 par MERCK,
- Benzimidazilate vendu sous le nom commercial commercial NEO HELIOPAN AP par HAARMANN et REIMER,

35

Dérivés de la triazine :

- Anisotriazine vendu sous le nom commercial TINOSORB S par CIBA GEIGY,
- Ethylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial UVINUL T150 par BASF,
- Diethylhexyl Butamido Triazone vendu sous le nom commercial UVASORB HEB par SIGMA 3V,

45

Dérivés du phényl benzotriazole :

- Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom commercial SILATRIZOLE par RHODIA CHIMIE,

Dérivés anthraniliques :

- Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial NEO HELIOPAN MA par HAARMANN et REIMER,

5

Dérivés d'imidazoles :

- Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Dérivés du benzalmalonate :

- 10 - Polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate vendu sous la dénomination commerciale PARSOL SLX par HOFFMANN LA ROCHE

- et leurs mélanges.

- 15 Les filtres UV organiques plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :

- Ethylhexyl salicylate,
- Butyl Methoxydibenzoylmethane,
- Ethylhexyl Methoxycinnamate,
- 20 - Octocrylène,
- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid (acide phenylbenzimidazole sulfonique),
- Terephthalylidene Dicapthor Sulfonic (acide téréphthalylidène dicamphosulfonique),.
- Benzophenone-3,
- 25 - Benzophenone-4,
- Benzophenone-5,
- 4-Methylbenzylidene camphor (4-méthylbenzylidène camphre),
- Benzimidazilate,
- Anisotriazine,
- 30 - Ethylhexyl triazone,
- Diethylhexyl Butamido Triazone,
- Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol (méthylène bis-benzotriazolyl tétraméthylbutylphenol),
- Drometrisole Trisiloxane,
- 35 - et leurs mélanges.

Comme filtres physiques pouvant être ajoutés dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple les pigments et nano-pigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, notamment les oxydes de titane, de fer, de zirconium,

- 40 de zinc ou de cérium, et leurs mélanges, ces oxydes pouvant être sous forme de micro- ou nanoparticules (nanopigments), éventuellement enrobées. Les nanopigments traités peuvent être plus particulièrement des oxydes de titane traités par :
- la silice et l'alumine, tels que les produits commercialisés sous les dénominations Microtitanium Dioxide MT 500 SA et Microtitanium Dioxide MT 100 SA par la société TAYCA, et les produits commercialisés sous les dénominations Tioveil Fin, Tioveil OP, Tioveil MOTG et Tioveil IPM par la société TIOXIDE,
- 45

- l'alumine et le stéarate d'aluminium, tels que le produit commercialisé sous la dénomination Microtitanium Dioxide MT 100 T par la société TAYCA,
- l'alumine et le laurate d'aluminium, tels que le produit commercialisé sous la dénomination Microtitanium Dioxide MT 100 S par la société TAYCA,
- 5 - des oxydes de fer et le stéarate de fer, tels que le produit commercialisé sous la dénomination Microtitanium Dioxide MT 100 F par la société TAYCA,
- la silice, l'alumine et la silicone, tels que les produits commercialisés sous les dénominations Microtitanium Dioxide MT 100 SAS, Microtitanium Dioxide MT 600 SAS et Microtitanium Dioxide MT 500 SAS par la société TAYCA,
- 10 - l'hexamétaphosphate de sodium, tels que le produit commercialisé sous la dénomination Microtitanium Dioxide MT 150 W par la société TAYCA,
- l'octyltriméthoxysilane, tels que le produit commercialisé sous la dénomination T-805 par la société DEGUSSA,
- l'alumine et l'acide stéarique, tels que le produit commercialisé sous la dénomination UVT-M160 par la société KEMIRA,
- 15 - l'alumine et la glycérine, tels que le produit commercialisé sous la dénomination UVT-M212 par la société KEMIRA,
- l'alumine et la silicone, tels que le produit commercialisé sous la dénomination UVT-M262 par la société KEMIRA.

20 Les oxydes de titane non traités peuvent par exemple être ceux vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales Microtitanium Dioxide MT 500 B ou Microtitanium Dioxide MT 600 B.

25 Les oxydes de zinc non traités peuvent par exemple être ceux vendus par la société SUMITOMO sous la dénomination Ultra Fine Zinc Oxide Powder, par la société PRESERSE sous la dénomination Finex 25, par la société IKEDA sous la dénomination MZO-25 ou par la société SUNSMART sous la dénomination Z-COTE. Les oxydes de zinc traités peuvent par exemple être ceux vendus par la

30 société SUNSMART sous la dénomination Z-COTE HP 1.

Les exemples ci-après de compositions selon l'invention sont donnés à titre d'illustration et sans caractère limitatif. Les quantités y sont données en % en poids, sauf mention contraire.

35

Exemple

40 1. Emulsion primaire :

Phase A :

- Polyglyceryl-4 isostearate / hexyl laurate /		
Cetyl diméthicone copolyol (Abil WE 09)	4	%
- Cyclométhicone	11,7	%
45 - Diméthicone	2,7	%
- Huile de Parléam	16,7	%
- Isohexadécane	16,7	%

Phase B :

- Glycérine	2	%
- NaCl	0,6	%
- Eau déminéralisée	45,6	%

5

La deuxième phase est versée dans la première phase sous agitation forte à température ambiante. L'émulsion obtenue est une émulsion E/H.

2. Emulsion triple :10 *Phase A :*

- Emulsion primaire	40	%
---------------------	----	---

Phase B :

- Copolymère d'AMPS (*)	0,6	%
15 - Triéthanolamine à 10 %	0,03	%
- Conservateurs	1	%
- Glucose	4,9	%
- Glycérine	2,8	%
- Eau déminéralisée	qsp 100	%

20

(*) Copolymère constitué de 80% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH_3 et de 20% en poids de motifs méthacrylate de GENAPOL T080 [motifs de formule (III) dans laquelle $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{C16-C18}$ et $x=8$].

25

La phase A est versée dans la phase B sous agitation modérée. L'émulsion obtenue selon l'invention est une émulsion multiple E/H/E comprenant un grand nombre de globules internes multiples.

On obtient une émulsion triple apte à hydrater la peau.

30

Exemples comparatifs

35

La tableau ci-dessous présente l'exemple 1 selon l'invention comparativement à trois exemples comparatifs ne faisant pas partie de l'invention.

	Exemple 1	Contre-exemple 1	Contre-exemple 2	Contre-exemple 3
A. Emulsion Primaire	40%	40%	40%	40%
B. Copolymère d'AMPS	0.6%	-	-	-
Pemulen TR1	-	0.3%	0.8%	0.3%
Hostacerin AMPS	-	-	-	0.4%
Triéthanolamine à 10%	0.03%	0.3%	0.8%	-
Conservateurs	1%	1%	1%	1%
Glucose	4.9%	4.9%	4.9%	4.9%
Glycérine	2.8%	2.8%	2.8%	2.8%
Eau déminéralisée	Qsp 100%	Qsp 100%	Qsp 100%	27,7%
C. Triéthanolamine à 10%	-	-	-	0.3%
Eau déminéralisée	-	-	-	2%
D. Eau déminéralisée	-	-	-	20
Hostacerin AMPS	-	-	-	0.6%
Résultats	Emulsion multiple	Emulsion multiple	Emulsion multiple	Emulsion directe (H/E)
	Lait blanc et homogène	Lait blanc d'aspect hétérogène	Crème granuleuse	Lait blanc d'aspect hétérogène
Stabilité	Stable après 48 heures	Relargage d'huile après 48 heures	Relargage d'huile après 48 heures	Stable après 48h

Mode opératoire : La phase A est versée dans la phase B sous agitation modérée. Quand elles sont présentes, les phases C et D sont introduites dans les mêmes conditions de façon consécutive.

5

Dans le cas de l'exemple 1, l'émulsion obtenue est une émulsion multiple E/H/E comprenant un grand nombre de globules multiples. Dans les contre-exemples 1 et 2, les émulsions obtenues sont multiples mais comportent un nombre réduit de globules multiples. Par ailleurs, elles ont un aspect hétérogène et sont très instables dans le temps. Dans le contre-exemple 3, l'émulsion obtenue est une émulsion directe (H/E) et non une émulsion multiple.

10

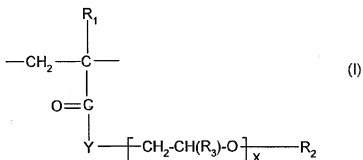
REVENDECATIONS

1. Emulsion eau/huile/eau pour application topique, comportant une phase aqueuse externe, une phase huileuse constituant, avec une phase aqueuse interne, une émulsion primaire eau/huile, caractérisée en ce que la phase aqueuse externe contient au moins un polymère amphiphile hydrophile non réticulé comportant au moins deux chaînons latéraux hydrophobes.
2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère est susceptible d'être obtenu à partir d'au moins un monomère hydrophile A à insaturation éthylénique et d'au moins un monomère hydrophobe B.
3. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le monomère A comporte au moins un atome d'oxygène, un atome d'azote, un atome de soufre, un atome de phosphore, un atome de chlore, un atome de fluor ou leurs mélanges.
4. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le monomère A comporte une fonction acide sulfonique ou acide phosphonique.
5. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée par le fait que le monomère hydrophobe B comporte au moins un radical hydrophobe choisi parmi :
- les radicaux alkyles en C_6-C_{30} , saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques ;
 - les radicaux fluorés ou alkylfluorés en C_6-C_{30} ;
 - le radical cholestéryle ou les radicaux dérivés de cholestérol ;
 - les groupes polycycliques aromatiques ;
 - les radicaux siliconés ou alkylsiliconés ou alkylfluorosiliconés.
6. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le monomère hydrophobe B comporte au moins un radical hydrophobe choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés.
7. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le monomère hydrophobe est une chaîne alkyle comportant de 6 à 30 atomes de carbone.
8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère est neutralisé partiellement ou totalement par une base minérale ou organique.
9. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère a un poids moléculaire moyen en nombre allant de 1000 à 20 000 000 g/mole.
10. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le poids moléculaire moyen en nombre varie de 20 000 à 5 000 000 g/mole.

11. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère est susceptible d'être obtenu à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée, et d'au moins un monomère hydrophobe.
12. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est choisi parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrène sulfonique, les acides (méth)acrylamido(C_1 - C_{22})alkylsulfoniques, les acides N -(C_1 - C_{22})alkyl(méth)acrylamido(C_1 - C_{22})alkylsulfoniques ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées, et leurs mélanges.
13. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est choisi parmi l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido 2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique, ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées, et leurs mélanges.
14. Emulsion selon la revendication 12 ou 13, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS), ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.
15. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile est choisi parmi les polymères statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n -mono(C_6 - C_{22})alkylamine ou une di- n -(C_6 - C_{22})alkylamine.
16. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS contient en plus au moins un monomère à insaturation éthylénique choisi parmi les acides (méth)acryliques et leurs dérivés alkyl substitués en β , et leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou polyalkyléneglycols, ou bien parmi les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide maléique, les monomères cationiques, ou les mélanges de ces composés.
17. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile est choisi parmi les copolymères amphiphiles d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 30 atomes de carbone.

18. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 6 à 22 atomes de carbone.

19. Emulsion selon la revendication 17 ou 18, caractérisée par le fait que le monomère hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi parmi les acrylates, alkylacrylates, acrylamides ou alkylacrylamides de formule (I) suivante :



- 10 dans laquelle R₁ et R₃, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆ ; Y désigne O ou NH ; R₂ désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comportant au moins de 6 à 50 atomes de carbone ; x désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.
- 15 20. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le radical hydrophobe R₂ est choisi parmi les radicaux alkyles en C₆-C₁₈, linéaires, ramifiés ou cycliques ; les radicaux alkylperfluorés en C₆-C₁₈ ; le radical cholestéryle ou un reste d'ester de cholestérol ; les groupes polycycliques aromatiques.
- 20 21. Emulsion selon la revendication 19 ou 20, caractérisée par le fait que le monomère de formule (I) comporte au moins un motif oxyde d'alkylène (x ≥ 1).
- 25 22. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisée par le fait que le monomère de formule (I) comporte au moins une chaîne polyoxyalkylénée.
23. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la chaîne polyoxyalkylénée est constituée uniquement de motifs oxyde d'éthylène.
- 30 24. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, caractérisée par le fait que le nombre de moles d'oxyde d'alkylène varie de 3 à 100.
- 25 25. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le nombre de moles d'oxyde d'alkylène varie de 3 à 50.
26. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi :
- 40 - les copolymères non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60 % en poids de motifs AMPS et de 40 à 85 % en poids de motifs

(C₆-C₁₈)alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C₈-C₁₈)alkyl(meth)acrylate, par rapport au polymère ;

- les terpolymères comportant de 10 à 90 % en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10 % en mole de motifs AMPS et de 5 à 80 % en mole de motifs n-

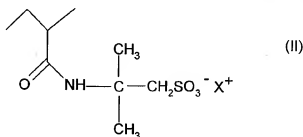
5 (C₆-C₁₈)alkylacrylamide, par rapport au polymère ;

- les copolymères non réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de méthacrylate de n-dodécyle, de n-hexadécyle et/ou n-octadécyle.

- les copolymères non réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de n-dodécylméthacrylamide.

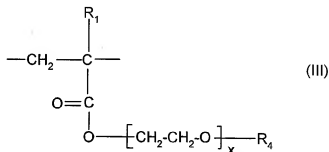
10

27. Emulsion selon les revendications 17 à 19, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi les copolymères constitués de motifs acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) de formule (II) suivante :



15

dans laquelle X⁺ est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium, et de motifs de formule (III) suivante :



20

dans laquelle x désigne un nombre entier variant de 3 à 100 ; R₁ a la même signification que celle indiquée ci-dessus dans la formule (I) et R₄ désigne un alkyle linéaire ou ramifié en C₆-C₂₂.

25

28. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que x = 25, R₁ désigne le radical méthyle et R₄ est n-dodécyle, n-hexadécyle, n-octadécyle.

30

29. Emulsion selon la revendication 27, caractérisée par le fait que x = 8, R₁ désigne le radical méthyle et R₄ est C₁₆-18.

30. Emulsion selon la revendication 19 ou 27, caractérisée par le fait que la proportion molaire en % des motifs de formule (I) ou des motifs de formule (III) dans les polymères varie de 0,1 à 99 %.
- 5 31. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile est préparé par polymérisation radicalaire par précipitation dans le tert-butanol.
- 10 32. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la quantité de polymère(s) amphiphile(s) va de 0,01 à 20 % en poids de matière active et de préférence de 0,02 à 10 % en poids de matière active, par rapport au poids total de l'émulsion.
- 15 33. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'émulsion primaire E/H comporte au moins un émulsionnant de HLB inférieure à 10.
- 20 34. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'émulsionnant est choisi dans le groupe comprenant les alcools gras alcoylés, les esters gras alcoylés, les sels d'acides gras, les tensioactifs dérivés de sucre, les émulsionnants siliconés et leurs mélanges.
- 25 35. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'émulsionnant est choisi parmi les diméthicone copolyols, les alkyldiméthicone copolyols et les mélanges les contenant.
- 30 36. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 35 à 37, caractérisée en ce que l'émulsionnant est présent en une quantité allant de 0,1 à 10 % et de préférence de 0,5 à 5 % du poids total de l'émulsion primaire.
- 35 37. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase aqueuse de l'émulsion primaire et/ou la phase aqueuse externe contiennent au moins un agent osmotique choisi parmi les polyols, les sucres, les sels, les polymères, et leurs mélanges.
- 40 38. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la quantité d'agent osmotique va de 0,01 à 50 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion triple.
- 45 39. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'émulsion primaire E/H représente de 5 à 70 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion triple.
40. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase huileuse de l'émulsion primaire comprend au moins une huile choisie parmi les huiles de silicone, les huiles hydrocarbonées à chaîne ramifiée, et leurs mélanges.

41. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition cosmétique ou dermatologique.
- 5 42. Utilisation cosmétique de l'émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, pour nettoyer et/ou traiter et/ou protéger la peau et/ou les muqueuses et/ou les fibres kératiniques.
- 10 43. Utilisation de l'émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 40 pour la préparation d'un onguent dermatologique destinée traiter et/ou protéger la peau et/ou les muqueuses et/ou les fibres kératiniques.
- 15 44. Procédé cosmétique pour nettoyer et/ou traiter et/ou protéger la peau et/ou les fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur la peau, les muqueuses et/ou les fibres kératiniques, une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 40.



RAPPORT DE RECHERCHE 2835432 **PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 620643
FR 0208018

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	DE 100 59 826 A (CLARIANT GMBH) 13 juin 2002 (2002-06-13) Seite 8 : Tabelle * page 13, ligne 51 - ligne 52; revendications 1-12 *	1-44	A61K9/107 A61K9/48 A61K7/06 A61K31/78 A61P17/00
Y,D	EP 0 908 170 A (L'ORÉAL) 14 avril 1999 (1999-04-14) * revendications 1-29; exemple 1 *	1-44	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 avril 2003		Willekens, G	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>Δ : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 620643
FR 0208018

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche ou ont fait l'objet d'une recherche incomplète, à savoir:

Revendications ayant fait
l'objet de recherches complètes:
27-42

Revendications ayant fait
l'objet de recherches incomplètes:
1-26

Raison:

Les revendications 1-26 présentes ont trait à une très grande variété de composés. En fait, les revendications contiennent tant d'options, de variables, de permutations possibles que le manque de clarté (et/ou de concision) au sens de l'Article L.612-6 CPI qui s'en suit, est d'une importance telle qu'une recherche significative de l'objet des revendications devient impossible. Par conséquent, la recherche a été effectuée pour les parties de la demande qui apparaissent être claires (et/ou concises), c'est à dire le "copolymère d'AMPS" tel que défini dans l'exemple et par les revendications 27-30.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0208018 FA 620643**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08-04-2003.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 10059826	A	13-06-2002	DE	10059826 A1	13-06-2002
			WO	0244230 A2	06-06-2002
			WO	0243689 A2	06-06-2002
			JP	2002265321 A	18-09-2002
			JP	2002327102 A	15-11-2002
<hr/>					
EP 908170	A	14-04-1999	FR	2769224 A1	09-04-1999
			AT	193437 T	15-06-2000
			BR	9804154 A	28-03-2000
			CA	2246583 A1	03-04-1999
			DE	69800169 D1	06-07-2000
			DE	69800169 T2	28-09-2000
			EP	0908170 A1	14-04-1999
			ES	2149039 T3	16-10-2000
			JP	3011696 B2	21-02-2000
			JP	11180824 A	06-07-1999
			PL	328936 A1	12-04-1999
			US	6149900 A	21-11-2000
<hr/>					